

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

ESTUDO DA RETENÇÃO DE CONSTITUINTES VOLÁTEIS
NA SECAGEM DE ABACAXI SOB ATMOSFERA
MODIFICADA

Alice Murteira Pinheiro Braga

Orientadora: **Profa. Dra. Maria Aparecida Silva**

Co-Orientador: **Prof. Dr. Lauro Euclides Soares Barata**

**Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.**

Campinas – São Paulo

Agosto – 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

B73e Braga, Alice Murteira Pinheiro
Estudo da retenção de constituintes voláteis na
secagem de abacaxi sob atmosfera modificada / Alice
Murteira Pinheiro Braga.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientadores: Maria Aparecida Silva, Lauro
Euclides Soares Barata
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Abacaxi - Secagem. 2. Alimentos –
Desidratação. 3. Compostos orgânicos voláteis. 4.
Aroma. 5. Álcool. 6. Análise cromatográfica. I. Silva,
Maria Aparecida. II. Barata, Lauro Euclides Soares.
III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Study of the volatile constituent retention in the
drying of pineapple under modified atmosphere

Palavras-chave em Inglês: Drying, Volatiles, Modified atmosphere,
SPME, Ethanol

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Fabio Augusto, Theo Guenter Kieckbusch

Data da defesa: 21/08/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por ALICE MURTEIRA PINHEIRO BRAGA e aprovada em 21 de Agosto de 2007, pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Maria Aparecida Silva



Prof. Dr. Fabio Augusto



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Profa. Dra. Maria Aparecida Silva

Dedico
este trabalho aos
meus pais.

AGRADECIMENTOS

À professora Cida pela orientação, incentivo e compreensão no decorrer deste trabalho.

Aos meus irmãos e pais, que mesmo longe, nunca deixaram de me apoiar. Aos meus amigos, em especial à amiga Mirla, que, além da amizade, muito me auxiliou na elaboração deste trabalho e aos amigos Laura, Moscoito, Rita e Adriana, com quem pude contar em todos os momentos, sempre me dando muita força e incentivo.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, pela oportunidade e infraestrutura oferecida para o desenvolvimento do trabalho.

Ao pessoal do Instituto de Química, Rita, Marcio, Prof. Fabio e Prof. Barata.

E a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram de forma positiva na realização deste trabalho.

RESUMO

Modificações da atmosfera ao redor do produto têm sido utilizadas para prolongar o armazenamento de frutas e vegetais frescos. Atualmente, esta técnica tem-se estendido também a processos de secagem, influenciando características sensoriais do produto desidratado. Durante a secagem de frutas, uma fração de compostos voláteis importantes para a composição do aroma é perdida durante a retirada da água. Para muitos produtos alimentícios, a presença de voláteis é um fator fundamental de qualidade. Com o objetivo de verificar a influência da atmosfera modificada na retenção de compostos voláteis, o presente trabalho analisa os experimentos de secagem de abacaxi (*Smooth Cayenne*) sob composição normal do ar e atmosfera modificada por etanol (0,5% v/v), variando temperatura e velocidade do ar, avaliando a variação da composição volátil durante o processo. Os experimentos de secagem foram conduzidos num túnel, feito com paredes de policarbonato e um sistema de aquisição para controle de dados, onde se pôde acompanhar continuamente o peso da amostra e controlar a temperatura do gás de secagem. Para quantificar a retenção dos voláteis, foi utilizada a metodologia de microextração por fase sólida acoplada a cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massa (SPME-GC-MS). A modificação da atmosfera de secagem com vapor de etanol promoveu uma evaporação mais intensa da água, assim como uma maior retenção de compostos voláteis. A composição volátil mudou significativamente durante a secagem, não somente pela perda de alguns componentes, mas também pela produção de outros.

Palavras-chave: secagem, voláteis, atmosfera modificada, SPME.

ABSTRACT

Modifications of the atmosphere surrounding the product have been used to prolong the storage of fresh fruits and vegetables. Currently, this technique has also been extended to drying processes, influencing sensorial characteristics of the dried product. During the drying of fruits, a fraction of the volatile compounds that are important for the aroma composition is lost during water removal. For many food products, the presence of volatile is a basic factor of quality. To verify the influence of the modified atmosphere on volatiles retention, the present work analyzed experiments of pineapple (*Smooth Cayenne*) drying under normal air composition and in atmosphere modified by ethanol (0.5% v/v), varying temperature and air velocity, evaluating the variation of the volatile composition of the product during the process. The drying experiments were carried out in a tunnel, with walls made of polycarbonate and an acquisition system for data control, which could continuously monitor the weight of the sample and also control the temperature of the drying gas. To quantify the volatiles retention, a solid phase microextraction methodology coupled to gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS) was used. The modification of the drying atmosphere with ethanol vapour promoted more intense water evaporation as well as higher volatiles retention. The volatile composition was changed significantly during drying, not only due to the loss of some compounds, but also due to the production of others.

Keywords: drying, volatiles, modified atmosphere, SPME.

SUMÁRIO

RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xvii
LISTA DE TABELAS.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Secagem de sólidos.....	3
2.2 Utilização de atmosfera modificada	7
2.3 Aromas.....	9
2.3.1 Formação de aromas	9
2.3.2 Métodos de análise de aromas.....	10
2.3.3 Análise de voláteis por Micro Extração em Fase Sólida (SPME)	12
2.4 Abacaxi	17
2.4.1 Constituintes voláteis do abacaxi	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Preparação da amostra.....	23
3.2 Secagem de abacaxi em atmosfera normal e modificada.....	24
3.3 Identificação de voláteis.....	28
3.3.1 Procedimento de extração.....	28
3.3.2 Separação e identificação dos voláteis	29
3.4 Cálculo da retenção de voláteis	30
3.5 Cinética de liberação de voláteis.....	31
3.6 Composição de voláteis de abacaxi durante a maturação.....	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Cinética de secagem de abacaxi	33
4.2 Retenção de constituintes voláteis de abacaxi submetido à secagem.....	38
4.2.1 Retenção global.....	38
4.2.2 Identificação de constituintes voláteis de abacaxi	41
4.2.3 Retenção por composto	49
4.3 Cinética de liberação de voláteis.....	60

4.4 Composição volátil de abacaxi durante a maturação.....	67
5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
APÊNDICE A.....	81
APÊNDICE B.....	97
ANEXO A.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fibra comercial para microextração em fase sólida (SPME).....	13
Figura 2	Procedimento básico de microextração por fase sólida (SPME) para modo headspace.....	13
Figura 3	Procedimento utilizado de microextração por fase sólida (SPME) para modo headspace dinâmico.....	16
Figura 4	Cortador utilizado para obter as amostras de formato circular.....	23
Figura 5	Porta-amostra com seção interna circular.....	24
Figura 6	Esquema do sistema utilizado no processo de secagem.....	24
Figura 7	Cinética de secagem de amostras de abacaxi <i>Smooth Cayenne</i> secas em atmosferas normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol a 40°C.....	34
Figura 8	Cinética de secagem de amostras de abacaxi <i>Smooth Cayenne</i> secas em atmosferas normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol a 60°C.....	34
Figura 9	Taxas de secagem de amostras de abacaxi <i>Smooth Cayenne</i> secas em atmosferas normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol a 40°C.....	35
Figura 10	Taxas de secagem de amostras de abacaxi <i>Smooth Cayenne</i> secas em atmosferas normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol a 60°C.....	36
Figura 11	Resultados da retenção de constituintes voláteis de amostras de abacaxi <i>Smooth Cayenne</i> secas em atmosfera normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol.....	39
Figura 12	Diagrama de Pareto para área relativa total como resposta do planejamento experimental.....	40
Figura 13	Efeitos principais da temperatura, velocidade do ar e porcentagem de	

	etanol na atmosfera sobre a retenção de voláteis durante a secagem de abacaxi.....	40
Figura 14	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco.....	45
Figura 15	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,84m/s, 40°C em atmosfera normal.....	46
Figura 16	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,84m/s, 40°C em atmosfera modificada.....	46
Figura 17	Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi fresco 1.....	50
Figura 18	Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 40°C; 0,42 m/s em atmosfera normal.....	50
Figura 19	Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 40°C; 0,42 m/s em atmosfera modificada.....	51
Figura 20	Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi fresco 2.....	51
Figura 21	Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 60°C; 0,42 m/s em atmosfera normal.....	52
Figura 22	Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 60°C; 0,42 m/s em atmosfera modificada.....	52
Figura 23	Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi fresco 3.....	53
Figura 24	Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 40°C; 0,84 m/s em atmosfera normal.....	53
Figura 25	Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 40°C; 0,84 m/s em atmosfera modificada.....	54
Figura 26	Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi fresco 4.....	54
Figura 27	Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 60°C; 0,84 m/s em atmosfera normal.....	55
Figura 28	Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 60°C; 0,84 m/s em atmosfera modificada.....	55

Figura 29	Áreas relativas de acetato de etila em amostras de abacaxi secas em diferentes condições.....	57
Figura 30	Áreas relativas de hexanoato de etila em amostras de abacaxi secas em diferentes condições.....	58
Figura 31	Áreas relativas de furfural em amostras de abacaxi secas em diferentes condições.....	59
Figura 32	Áreas relativas de fenilacetaldéido em amostras de abacaxi secas em diferentes condições.....	60
Figura 33	Área relativa total (ART) de abacaxi versus tempo de secagem a 0,84m/s, 40°C em atmosfera normal.....	61
Figura 34	Área relativa total (ART) de abacaxi versus tempo de secagem a 0,84m/s, 40°C em atmosfera modificada.....	62
Figura 35	Variação da área de furfural em amostras de abacaxi durante secagem a 40°C, 0,84m/s, em atmosfera normal e modificada.....	63
Figura 36	Variação da área de fenilacetaldéido em amostras de abacaxi durante secagem a 40°C, 0,84m/s, em atmosfera normal e modificada.....	63
Figura 37	Variação área de acetato de etila em amostras de abacaxi durante secagem a 40°C, 0,84m/s, em atmosfera normal e modificada.....	64
Figura 38	Variação da área de Hexanoato de etila em amostras de abacaxi durante secagem a 40°C, 0,84m/s, em atmosfera normal e modificada.....	65
Figura 39	Variação da área de decadienoato de metila em amostras de abacaxi durante secagem a 40°C, 0,84m/s, em atmosfera normal e modificada.....	66
Figura 40	Variação da composição volátil de abacaxi ao longo de sua maturação.....	68
Figura 41	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi totalmente verde.....	69
Figura 42	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi totalmente maduro.....	69
Figura 43	Variação da área do pico de butanoato de metila durante a maturação de abacaxi.....	70

Figura 44	Variação da área do pico de 2-metilbutanoato de metila durante a maturação de abacaxi.....	70
Figura 45	Variação da área do pico de Acetato de metila durante a maturação de abacaxi.....	71
Figura A1	Cromatograma obtido para amostra de abacaxi fresco com solução de hidrocarbonetos para cálculo dos índices de retenção.....	82
Figura A2	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco 1.....	82
Figura A3	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,42m/s, 40°C em atmosfera normal.....	83
Figura A4	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,42m/s, 40°C em atmosfera modificada.....	83
Figura A5	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco 2.....	84
Figura A6	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,42m/s, 60°C em atmosfera normal.....	84
Figura A7	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,42m/s, 60°C em atmosfera modificada.....	85
Figura A8	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco 3.....	85
Figura A9	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,84m/s, 40°C em atmosfera normal.....	86
Figura A10	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,84m/s, 40°C em atmosfera modificada.....	86
Figura A11	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco 4.....	87
Figura A12	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,84m/s, 60°C em atmosfera normal.....	87
Figura A13	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,84m/s, 60°C em atmosfera modificada.....	88
Figura A14	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco utilizado na cinética de liberação de aroma em atmosfera normal.....	88
Figura A15	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por uma hora em atmosfera normal.....	89
Figura A16	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por quatro horas em atmosfera normal.....	89

Figura A17	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por quinze horas em atmosfera normal.....	90
Figura A18	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por 25 horas em atmosfera normal.....	90
Figura A19	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco utilizado na cinética de liberação de aroma em atmosfera modificada.....	91
Figura A20	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por uma hora em atmosfera modificada.....	91
Figura A21	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por quatro horas em atmosfera modificada.....	92
Figura A22	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por quinze horas em atmosfera modificada.....	92
Figura A23	Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por 25 horas em atmosfera modificada.....	93
Figura A24	Cromatograma obtido para amostra 1 de abacaxi fresco para estudo da maturação.....	93
Figura A25	Cromatograma obtido para amostra 2 de abacaxi fresco para estudo da maturação.....	94
Figura A26	Cromatograma obtido para amostra 3 de abacaxi fresco para estudo da maturação.....	94
Figura A27	Cromatograma obtido para amostra 4 de abacaxi fresco para estudo da maturação.....	95
Figura A28	Cromatograma obtido para amostra 5 de abacaxi fresco para estudo da maturação.....	95
Figura A29	Cromatograma obtido para amostra 6 de abacaxi fresco para estudo da maturação.....	96
Figura A30	Cromatograma obtido para amostra 7 de abacaxi fresco para estudo da maturação.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Fibras comercialmente disponíveis para SPME.....	14
Tabela 2	Composição média do abacaxi.....	18
Tabela 3	Concentração do limiar de odor e unidade de odor para constituintes do aroma de abacaxi.....	19
Tabela 4	Ocorrência de Undecatrienos e Undecatetraenos em aroma de abacaxi.....	20
Tabela 5	Compostos odoríferos mais ativos isolados do abacaxi fresco e suas características de odor.....	21
Tabela 6	Matriz de planejamento experimental dos experimentos de secagem de abacaxi <i>Smooth Cayenne</i> em atmosferas normal e modificada.....	27
Tabela 7	Vazões de etanol líquido para a modificação da atmosfera de secagem (0,5% (v/v) de etanol).....	27
Tabela 8	Tempos de retenção de hidrocarbonetos utilizados como referência no cálculo do índice de retenção dos compostos.....	30
Tabela 9	Condições ambientais médias apresentadas durante o armazenamento de abacaxi para avaliação volátil em diferentes graus de maturação.....	32
Tabela 10	Equações utilizadas para o ajuste dos dados experimentais de cinética de secagem de abacaxi, com os seus respectivos coeficientes de ajuste.....	37
Tabela 11	Quantidades de compostos identificados em amostras frescas e secas em diferentes condições.....	41
Tabela 12	Compostos identificados em abacaxi fresco e seco a 0,84m/s, 40°C, em atmosfera normal e modificada.....	42
Tabela 13	Características de abacaxi <i>Smooth Cayenne</i> armazenado em condições controladas (25-30°C e 60-70% UR).....	67
Tabela B1	Compostos identificados em abacaxi fresco e seco a 0,42m/s, 40°C em atmosfera normal e modificada com seus respectivos índices de retenção teóricos e calculados e áreas relativas por componente (ARC).....	98

Tabela B2	Compostos identificados em abacaxi fresco e seco a 0,42m/s, 60°C em atmosfera normal e modificada com seus respectivos índices de retenção teóricos e calculados e áreas relativas por componente (ARC).....	101
Tabela B3	Compostos identificados em abacaxi fresco e seco a 0,84m/s, 40°C em atmosfera normal e modificada com seus respectivos índices de retenção teóricos e calculados e áreas relativas por componente (ARC).....	104
Tabela B4	Compostos identificados em abacaxi fresco e seco a 0,84m/s, 60°C em atmosfera normal e modificada com seus respectivos índices de retenção teóricos e calculados e áreas relativas por componente (ARC).....	108
Tabela B5	Equações utilizadas para o ajuste dos dados experimentais de cinética de secagem de abacaxi, com os seus respectivos coeficientes de ajuste e tempo do período a taxa constante.....	111
Tabela A _x 1	Classificação da retenção de umidade em sólidos.....	114

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de frutas, dentre estas, destaca-se o abacaxi (*Ananas comosus* L. Merr), considerado um importante fruto tropical. Sua comercialização vem se expandindo no mercado mundial, principalmente por suas apreciáveis características de sabor e aroma. Essa fruta, proveniente de regiões tropicais e subtropicais, é muito consumida em todo o mundo, tanto ao natural quanto na forma industrializada.

A todos os fatores propulsores do consumo de frutas desidratadas, acrescenta-se a disponibilidade durante todo o ano, a praticidade de uso, redução do volume a ser transportado e redução da perecibilidade, facilitando sua exportação. Entretanto, durante o processo de secagem, mudanças indesejáveis ocorrem nos atributos de qualidade, como perda de aroma, escurecimento, perda de capacidade de reidratação e encolhimento. Por isso, novas tecnologias têm sido desenvolvidas para a manutenção de qualidade de alimentos secos.

A modificação da atmosfera teve seu uso inicial no armazenamento de frutas e hortaliças, conservando o aroma, a cor e o frescor dos alimentos e impedindo o crescimento de microorganismos. Hoje, essa metodologia está sendo estendida a experimentos de secagem, mantendo, assim, propriedades organolépticas dos produtos desidratados.

Poucos estudos são encontrados a respeito da utilização de atmosfera modificada, e esses poucos são voltados apenas para estudo de aparência. Nada foi encontrado na literatura a respeito da retenção de compostos voláteis em experimentos de secagem sob atmosfera modificada, reafirmando a importância do estudo da composição volátil de amostras desidratadas em atmosfera modificada. A modificação da atmosfera de secagem por etanol (um composto orgânico aceito em indústrias alimentícias) pode ser eficaz na retenção de voláteis de alimentos desidratados, devido à alteração das volatilidades relativas dos componentes.

Assim, propõe-se no presente trabalho avaliar as mudanças da composição volátil durante a secagem de abacaxi (*Smooth Cayenne*) em atmosfera normal e modificada. De modo específico, têm-se como objetivos:

- Estudar a secagem de abacaxi em atmosfera normal e modificada com etanol 0,5% (v/v);
- Verificar a retenção e composição de voláteis de abacaxi fresco e seco utilizando a metodologia de microextração por fase sólida acoplada a cromatógrafo gasoso (SPME-GC-MS);
- Realizar a cinética de liberação de compostos voláteis do abacaxi durante a secagem.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este trabalho trata do estudo da composição de voláteis durante a secagem de abacaxi em atmosfera modificada e controlada. Assim, a presente revisão apresenta os seguintes itens:

- Secagem de sólidos
- Utilização de atmosfera modificada
- Aromas
- Abacaxi

2.1 Secagem de sólidos

Secagem é a remoção de água, ou de qualquer outro líquido de um material sólido, na forma de vapor, para uma fase gasosa insaturada através de um mecanismo de vaporização térmica, numa temperatura inferior à de ebulição (KEEY, 1972).

Após contato entre a amostra e o meio secante, a temperatura do sólido ajusta-se para atingir uma temperatura constante. Neste período, a temperatura do sólido úmido é igual à temperatura do bulbo úmido do gás. A taxa de secagem é constante, pois toda a superfície exposta está saturada de água. A secagem ocorre sem a influência direta da massa sólida, como se apenas houvesse evaporação da água líquida. Esta massa líquida evaporada da superfície é substituída pelo líquido que vem de dentro do sólido e a velocidade com que o líquido chega à superfície varia com a estrutura do sólido (KEEY, 1972; FOUST et al., 1982).

Quando acaba o período de secagem a taxa constante e o sólido atinge o teor de umidade crítica, a temperatura da superfície eleva-se, e a taxa de secagem cai rapidamente. Este período é chamado período de taxa decrescente e ocorre em duas partes descritas a seguir.

Durante o primeiro período da taxa decrescente, a superfície da amostra permanece pobre em líquido, pois a velocidade com que o líquido chega à superfície é menor do que a velocidade de evaporação do líquido. No segundo período de taxa decrescente, já não existe mais líquido na superfície e a evaporação do líquido ocorre a partir do interior do sólido (KEEY, 1972).

É difícil prever a forma da curva da taxa de secagem e esta dependerá da estrutura do sólido, da taxa de secagem durante o período a taxa constante e do teor de umidade crítica.

Continuando o processo de secagem, o teor de umidade continua a cair, até que este atinge o teor de umidade de equilíbrio, quando a taxa de secagem é nula e a secagem cessa. A umidade que permanece no sólido está em equilíbrio com o vapor contido no meio de secagem, ou seja, quando a pressão de vapor sobre o líquido é igual à pressão parcial do vapor do gás secante (FOUST et al., 1982).

Com base no comportamento durante a secagem, os sólidos podem ser classificados como granulados (cristalinos) ou amorfos. Os sólidos cristalinos retêm a umidade nos interstícios entre as partículas ou em poros superficiais, rasos e abertos. O movimento da umidade é relativamente desimpedido e ocorre como resultado da força gravitacional e da capilaridade provocada pela tensão superficial. Nestes materiais, o período de velocidade constante é longo, terminando com uma umidade crítica bem baixa e que se aproxima da umidade de equilíbrio (FOUST et al., 1982). Vale ressaltar que o processo de secagem é responsável pela retirada da umidade fisicamente retida, não retirando a umidade retida quimicamente, como a água de hidratação, por exemplo. A Tabela A_x1, apresentada no Anexo A, mostra os diferentes tipos de retenção de umidade nos sólidos.

A maioria dos materiais orgânicos é amorfa ou fibrosa. Esses sólidos mantêm a umidade como parte integral de sua estrutura sólida, presa entre a estrutura fibrosa ou mesmo no interior de finos poros. Como consequência, o movimento da umidade é lento e, provavelmente, ocorre por difusão do líquido através da estrutura do sólido (FOUST et al., 1982).

Para materiais amorfos, o período de velocidade constante é muito curto, podendo, inclusive, não ser detectado, e termina com uma umidade crítica muito alta. Dessa forma, a maior parte do processo de secagem se dá no período de velocidade decrescente, sendo controlado por um mecanismo de difusão. A superfície do material tende a secar mais rapidamente que seu interior, provocando, caso a velocidade de secagem seja muito alta, empenamentos ou mesmo rachaduras. Em outros casos, a secagem da superfície pode dificultar a secagem interna do material, devido à formação de uma camada impermeável, restando uma umidade residual que pode deteriorar o material (KEEY, 1972).

A secagem de frutas e vegetais é um excelente método para se obter a estabilidade de armazenamento evitando a adição de agentes químicos conservantes. A secagem convectiva por ar é, provavelmente, a técnica mais comum para a desidratação de alimentos particulados (MUJUMDAR; MENON, 1995). Porém, durante o processo de secagem ocorrem mudanças nos parâmetros de qualidade. Atualmente, tecnologias têm sido desenvolvidas para a manutenção da qualidade de alimentos secos. Isso é atingido utilizando novos métodos de secagem, melhorando e otimizando os existentes, maximizando, assim, atributos de qualidade, como estrutura, cor, aroma, valores nutricionais e capacidade de reidratação (PERERA, 2005).

A secagem com ar quente ainda é a técnica mais usada para produção de frutas e vegetais desidratados (NICOLETI et al., 2001). Essa secagem leva a uma diminuição de valores nutricionais, além de alterar a textura, cor e ocasionar uma reidratação lenta ou incompleta. Tem se conseguido uma melhora na retenção de qualidade de produtos secos alterando condições de processo e/ou pré-tratamentos, como, por exemplo, uma desidratação osmótica anterior à secagem com ar. Nicoletti et al. (2001) estudaram a cinética da secagem para abacaxi fresco e pré-tratado, a diferentes temperaturas e velocidades do ar, obtendo a taxa de secagem em função da temperatura e velocidade do ar, e a difusividade aumentando com o aumento da temperatura e velocidade. A amostra pré-tratada apresentou menor difusividade do que a amostra fresca, o que pôde ser explicado pelo fato das amostras pré-tratadas terem umidade inicial menor.

Para muitos produtos alimentícios, o aroma é uma importante característica de qualidade. Na secagem por passagem de ar, as condições que levam à rápida formação de uma casca semi-permeável na superfície externa do material irão promover a retenção de aroma. Tanto a teoria quanto a prática mostram que a retenção de aroma durante a secagem por passagem de ar é maior com o aumento da concentração inicial de sólidos dissolvidos, aumento da espessura do material, diminuição da umidade relativa do ar de secagem, aumento do coeficiente de transferência de massa na fase gasosa e aumento da temperatura do ar (COUMANS et al., 1994).

O processo de secagem envolve aquecimento combinado com transferência de massa e, em muitos casos, mudanças de propriedades. Muitas tecnologias têm sido desenvolvidas ou modificadas para atingir melhores qualidades de produtos, como secagem a vácuo, liofilização, *spray drying* e secagem com atmosfera modificada.

Por *spray drying*, a retenção de aroma observada experimentalmente é bem menor do que a esperada pela teoria da difusão. A perda de aroma pode ocorrer por alguns fatores, como, a perda de pressão no atomizador anterior à formação da gota (COUMANS, 1994). Para obter maior retenção de aroma, algumas regras para *spray drying* foram determinadas, tais como: aumento da temperatura do ar; aumento da concentração dos sólidos na alimentação; aumento da temperatura da alimentação; adição de espessantes ao material, e adição de fase oleosa à alimentação, dentre outros (COUMANS et al., 1994).

No processo de liofilização, embora elevadas retenções de aroma sejam alcançáveis, a perda pode ocorrer por alguns fatores, são eles: perda difusional de aroma homogeneamente dissolvido na fase matriz e perda por evaporação de gotas de aroma (COUMANS et al., 1994).

2.2 Utilização de atmosfera modificada

A técnica da atmosfera modificada consiste na alteração da composição gasosa ao redor do alimento e tem sido utilizada no armazenamento de frutas inteiras com o objetivo de prolongar sua vida útil, diminuindo a concentração de oxigênio na atmosfera e, dessa maneira, a taxa de respiração. A atmosfera modificada também é utilizada na embalagem de alimentos minimamente processados, diminuindo reações de escurecimento enzimático. Frutas e hortaliças são formadas basicamente por água, carboidratos, proteínas e frações de lipídeos. Esses compostos são facilmente modificados por secagem em alta temperatura, resultando na degradação da qualidade do alimento. Logo, a aplicação da atmosfera modificada tem sido estendida a estudos em experimentos de secagem, com a intenção de avaliar sua influência nas propriedades finais dos produtos desidratados.

O escurecimento do alimento pode ocorrer por várias reações enzimáticas e não-enzimáticas, as quais geralmente prejudicam propriedades sensoriais devido a mudanças na cor, aroma e textura e propriedades nutricionais (MARTINEZ; WHITAKER, 1995). O processo de escurecimento enzimático requer a presença de O_2 , enzima e um substrato. A enzima polifenol oxidase catalisa a oxidação de compostos fenólicos a quinonas. Imediatamente, as quinonas condensam e reagem não enzimaticamente com outros compostos fenólicos, produzindo pigmento marrom ou vermelho (SAPERS; HICKS, 1989). Conseqüentemente, a diminuição de O_2 pode diminuir o escurecimento. A atmosfera modificada para o armazenamento de frutas minimamente processadas tem sido utilizada com esse objetivo entre outros.

Marrero e Kader (2006) investigaram a influência da temperatura e modificação de atmosfera (O_2 e CO_2) na conservação da qualidade de pedaços de abacaxi fresco. A redução da concentração de O_2 melhorou a aparência final, demonstrado por altos valores cromáticos. O aumento da concentração de CO_2 a 10% reteve luminosidade nos pedaços, que pode ser devido à baixa atividade de

enzimas de escurecimento, como a polifenol oxidase, e à diminuição da taxa de respiração.

Schultz e Schlünder (1990) estudaram a influência de aditivos no ar durante a secagem em leito fixo composto por esferas de vidro de 52 μm de diâmetro, umedecidas por uma solução salina aquosa. A adição de etanol ao ar eleva as taxas de secagem, obtendo, conseqüentemente, menores tempos de secagem. De acordo com os autores, o álcool condensa na superfície da amostra afetando a cristalização do sal, levando à formação de uma crosta na superfície da amostra.

Para estudar a secagem de abacaxi em atmosfera modificada e controlada, Morais e Silva (2004) construíram um túnel com parede de policarbonato, com estrutura suficiente para permitir seu uso em secagem de diferentes materiais a diferentes condições. Morais (2005) realizou secagem de abacaxi em atmosferas normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol e observou evaporação da água mais intensa em atmosfera modificada.

Hawlder et al. (2006)^a compararam a retenção de 6-gingerol durante a secagem de gengibre indiano (*Zingiber officinale* Roscoe) por diferentes métodos: liofilização, secagem convectiva, secagem com atmosfera modificada (N_2 e CO_2) e secagem a vácuo. A utilização de atmosfera modificada melhorou as características de secagem, como o aumento na difusividade efetiva e uma maior retenção de aroma. Comparando com a secagem convectiva normal, a retenção de 6-gingerol foi 43,5% maior na secagem com N_2 e 45,5% com CO_2 .

Hawlder et al. (2006)^b estudaram secagem de maçã, goiaba e batata em secador com bomba de calor usando ambiente inerte (N_2 e CO_2) e investigaram o impacto na cor, porosidade e habilidade de reidratação. Comparações foram feitas entre amostras desidratadas por secador com bomba de calor, atmosfera normal e modificada (CO_2 e N_2), secador a vácuo, e liofilização. Comparando a secagem em atmosfera modificada com atmosfera normal, houve uma diferença nos valores cromáticos, demonstrando menor escurecimento em atmosfera modificada. A secagem por atmosfera modificada gerou poros maiores na estrutura da maçã proporcionando maior capacidade de reidratação. Maçãs secas por atmosfera

normal apresentaram firmeza muito maior do que aquelas secas com atmosfera modificada. A atmosfera modificada atingiu melhoras similares à secagem por liofilização e secagem a vácuo, porém, com menor gasto de energia.

2.3 Aromas

O aroma típico de cada fruta não está presente desde o início de sua formação, mas se desenvolve completamente durante o período de amadurecimento. Durante este período, o metabolismo das frutas muda para catabolismo e a formação do aroma começa. Lipídeos, carboidratos, proteínas e aminoácidos são convertidos em aromas voláteis (HEATH; REINECCIUS, 1986).

2.3.1 Formação de aromas

Aromas podem ser formados a partir de lipídeos por diferentes mecanismos: β -oxidação, clivagem hidroxí-ácida (formação de lactonas) e oxigenação via enzimas lipoxigenases. Os produtos primários desses mecanismos são aldeídos e cetonas. Várias oxidações, reduções e esterificações também geram grandes quantidades de ácidos, álcoois, lactonas e ésteres (HEATH; REINECCIUS, 1986).

O metabolismo de aminoácidos gera cadeias alifáticas e ramificadas de álcoois, ácidos, carbonilas e ésteres, os quais são importantes para o aroma da fruta.

Aminoácidos aromáticos também podem servir como importantes precursores do aroma da fruta. Tem sido demonstrado que alguns dos compostos aromáticos são originados de tirosina e fenilalanina. Odores caracterizados como “fenólicos” ou “picantes” podem aparecer por esse mecanismo (HEATH; REINECCIUS, 1986).

Considerando o metabolismo da planta, está claramente estabelecido que elas obtêm toda sua energia diretamente da fotossíntese. Os mecanismos fotossintéticos envolvem a transformação de CO₂ em açúcares, que são metabolizados para atender as necessidades das plantas. Então, é sabido que aproximadamente todos os aromas de plantas vêm indiretamente do metabolismo de carboidratos, uma vez que todos os precursores do aroma vêm diretamente do metabolismo de carboidratos. (HEATH; REINECCIUS, 1986).

2.3.2 Métodos de análise de aromas

O desenvolvimento e aplicação de metodologias para a determinação da composição química de aromas e misturas similares é uma tarefa desafiadora, pois a concentração de compostos relevantes dessas amostras pode ser extremamente baixa, além disso, os aromas são, geralmente, complexas misturas de substâncias.

Nos últimos anos, muitas técnicas têm sido desenvolvidas para a caracterização de aromas, desde preparação de amostras até métodos de extração, separação, detecção e quantificação de compostos.

Um procedimento utilizado para isolamento de voláteis relacionados a amostras odoríferas, como alimentos e partes de plantas, é a extração por destilação. Na extração por destilação simultânea, um solvente extrator mais denso que a água (clorofórmio, diclorometano) é aquecido e o contato do seu vapor com a amostra promove a extração dos compostos. O solvente é aquecido até sua evaporação, o vapor é resfriado, destilado e, posteriormente, reaproveitado. A extração por destilação a pressão atmosférica tem suas desvantagens, uma vez que a temperatura deve ser elevada, o que acaba degradando alguns compostos. A destilação a vácuo pode contornar esses problemas, sendo uma alternativa para métodos regulares de destilação (AUGUSTO et al., 2003).

Procedimentos baseados na manipulação de *headspace* em contato com material odorífero são populares e utilizados em análise química de aromas e

fragrâncias. Muitas técnicas têm sido implementadas, como sistema de *headspace* simples (SHS), que é a maneira mais básica de determinar a composição de uma porção de ar em contato com a amostra, sem nenhum outro passo de tratamento prévio da amostra. Para melhorar a sensibilidade do método, utiliza-se o sistema de *headspace* dinâmico, onde um fluxo de ar purificado passa continuamente pela amostra carregando componentes do aromas para um tubo contendo material adsorvente (AUGUSTO et al., 2003).

Também são utilizados métodos de extração direta, como extração líquido-líquido, porém, a tendência é que essa técnica seja substituída por outras, devido à necessidade de solventes muito puros para a análise. A SPE (extração por fase sólida) é a mais aplicada em amostras de frutas. Santos (2005) estudou a extração e análise dos compostos voláteis do aroma do abacaxi por meio dessa metodologia. O equipamento de extração constou de 2 balões de vidro com fundo chato conectados, cada um, a uma armadilha de Porapak Q, os quais foram conectados a um Kitassato, e este a uma bomba de vácuo. Após a captura dos voláteis pelo Porapak Q, estes foram eluídos com éter etílico. Para a análise dos compostos, as amostras foram injetadas num cromatógrafo gasoso. O tempo de 3 horas de extração e o volume de eluição de 300 µL de solvente foram as condições que proporcionaram uma maior área de picos determinados por cromatografia gasosa. Esta metodologia foi usada por Moraes et al. (2006) para a extração de voláteis.

O SPME (*Solid Phase Microextraction*) é um método rápido, simples e conveniente de extração de voláteis que foi introduzido em 1990 (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990) e tem ganhado crescente popularidade para a análise de aromas e fragrâncias. Este método é utilizado para análises qualitativas e quantitativas de compostos liberados por amostras odoríferas, sendo necessária somente a exposição de uma fibra a um sistema de *headspace* acima da amostra por um curto período de tempo, seguido pela injeção num cromatógrafo a gás. Por esses motivos, o SPME é considerado a melhor maneira existente de preparação de amostra em análise de aromas (AUGUSTO et al., 2003).

2.3.3 Análise de voláteis por Micro Extração em Fase Sólida (SPME)

Desde sua introdução por Arthur e Pawliszyn (1990), a técnica de SPME tem sido vastamente usada para extração e pré-concentração de uma grande variedade de analitos de diferentes tipos de amostras. Aromas e fragrâncias são extensivamente analisados por SPME devido à facilidade de manipulação, evitando decomposição térmica, oxidação, fotólise e possíveis processos indesejáveis (HAWTHORNE et al., 1992).

Muitos sucos de frutas e aromas de polpas têm sido estudados por SPME acoplada a cromatógrafo a gás (GC), como manga (MALUNDO et al., 1997), laranja (STEFFEN; PAWLISZYN, 1996), tomate e morango (SONG et al., 1998), entre outros.

O SPME é um método que viabiliza os processos de extração e pré-concentração de analitos em micro-escala, não utiliza solvente, tem alto poder de concentração, é aplicável a muitos tipos de analitos e facilita o transporte do material extraído para o cromatógrafo gasoso (PAWLISZYN, 1997).

O dispositivo básico para SPME consiste num bastão de fibra de sílica fundida com 10 mm de sua extremidade recoberta por um sólido adsorvente (carvão ativo micro particulado) (Figura 1). As espessuras dos recobrimentos das fibras variam de 7 a 100 μm e seus volumes de 0,03 a 0,7 μl (AUGUSTO; VALENTE, 2002).

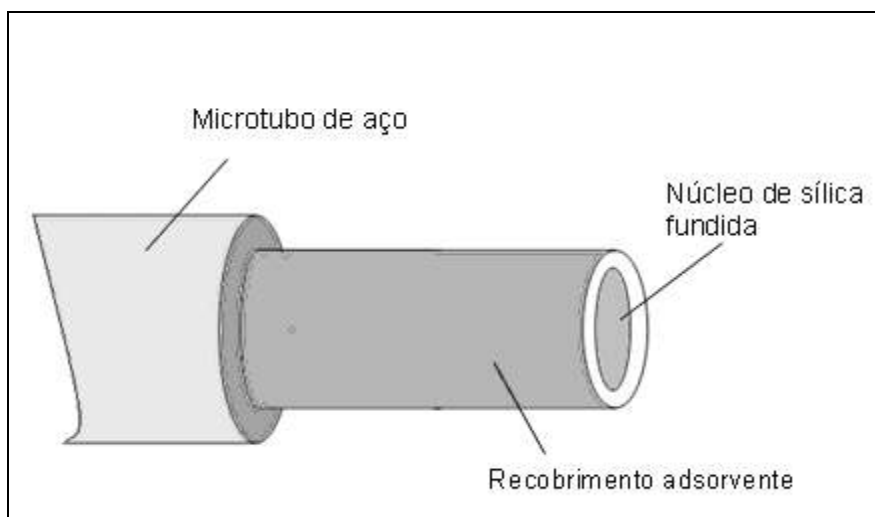


Figura 1. Fibra comercial para microextração em fase sólida (SPME). Dimensões reais: núcleo de sílica com 0,56 mm de diâmetro. Fonte: AUGUSTO; VALENTE (2002).

Para que ocorra a extração, insere-se a seção recoberta na amostra ou no seu “*headspace*”. Realizada a extração, a fibra é retirada da amostra e inserida no injetor do GC, onde os analitos são termicamente dessorvidos sob fluxo do gás de arraste. (Figura 2)

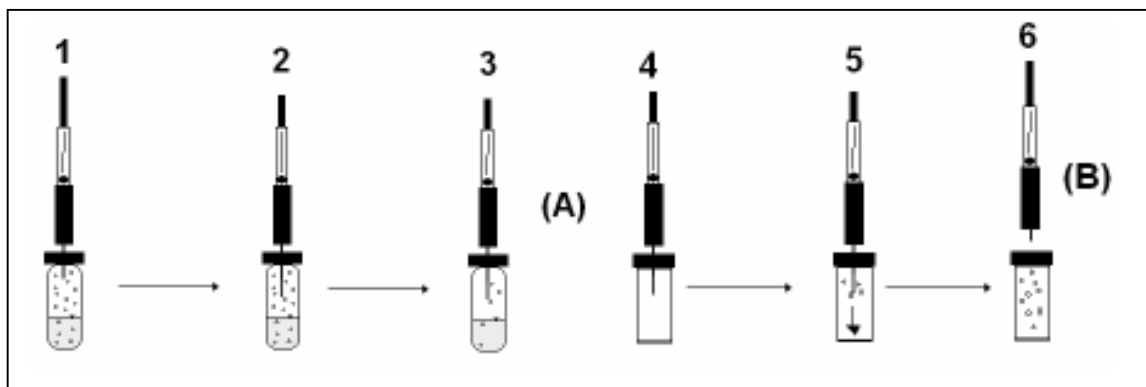


Figura 2. Procedimento básico de microextração por fase sólida (SPME) para modo *headspace*. A = Extração e B= Dessorção. 1 = perfuração do septo do frasco da amostra; 2 = Exposição da fibra / extração de analitos; 3 = Retração da fibra; 4 = perfuração do septo na entrada do GC; 5 = Exposição da fibra / dessorção de analitos; 6 = Retração da fibra / retirada da agulha. Fonte: AUGUSTO; VALENTE (2002).

As opções para extração são SPME direta e de *headspace*. Para matrizes aquosas contendo particulados e matrizes sólidas utiliza-se *headspace*. Um critério geral é o de que o *headspace* é indicado para analitos de média e alta volatilidade (EISERT; PAWLISZYN, 1997). Geralmente, a imersão direta da fibra em materiais biológicos pode contaminá-la, então, para esses materiais opta-se por *headspace* (MATICH; PAWLISZYN, 1999).

As sugestões gerais de uso para as fibras comercialmente disponíveis relacionadas na Tabela 1 são úteis como ponto de referência, mas devem ser conferidas experimentalmente.

Tabela 1. Fibras comercialmente disponíveis para SPME

Fase estacionária e espessura do filme	Abreviação	Aplicação geral
Polidimetilsiloxano (100µm)	PDMS	Não polar, volátil.
Polidimetilsiloxano (30µm)	PDMS	Não polar, volátil e semi-volátil.
Polidimetilsiloxano (7µm)	PDMS	Não polar, semi-volátil e não volátil.
Polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (65µm)	PDMS-DVB	Polar.
Policrilato (85µm)	PA	Polar, uso geral.
Carboxen-polidimetilsiloxano (75 e 85 µm)	CAR-PDMS	Volátil, gasosos e análise de traços.
Carbowax-divinilbenzeno (65 µm, 75µm)	CW-DVB	Polar, volátil
Carbowax-templated resin (50µm)	CW-TPR	Polar, HPLC.
Divinilbenzeno-carboxen-polidimetilsiloxano (50/30 µm)	DVB-CAR-PDMS	Faixa de polaridade larga (C ₃ a C ₂₀).

Fonte: SARTORATTO (2001).

O princípio “semelhante dissolve semelhante” funciona como regra geral para seleção do tipo de recobrimento. Além disso, recobrimentos finos proporcionam maior recuperação, porém o equilíbrio de analitos na amostra é mais lento (EISERT; PAWLISZYN, 1997).

Em paralelo às considerações de afinidade, fibras de PDMS são populares para muitas bioaplicações, devido à sua robustez e estabilidade (THODORIDIS et al., 2000). Bicchi et al. (2000) descobriram que fibras porosas permitem uma maior recuperação dos compostos presentes em plantas aromáticas.

Um passo fundamental para o desenvolvimento do método de SPME é a determinação do tempo (t_{eq}) necessário para o equilíbrio dos analitos entre a cobertura, amostra e *headspace*. O tempo de equilíbrio deve ser suficiente para a maior extração possível de voláteis e depende de vários fatores: condições de agitação da amostra, largura da fibra, temperatura e afinidade entre analito e cobertura da fibra (SARTORATTO, 2001).

Com o objetivo de comparar a produção de ésteres etílicos por concentrados extra-celulares de várias espécies de *Staphylococcus*, Talon et al. (1998) aplicaram procedimento de HS-SPME (Sistema *headspace*). Os voláteis foram extraídos por 15 minutos usando fibras de 85 μm PA e 100 μm PDMS. Foi mostrado que algumas linhagens produzem principalmente butanoato de etila.

De acordo com Augusto et al. (2000), a metodologia de SPME foi uma ferramenta útil para análise qualitativa de aromas de polpas de frutas, permitindo isolamento e identificação dos principais componentes do aroma de quatro frutas brasileiras: cupuaçu, cajá, siriguela e graviola. Foi mostrado que a fibra de CAR-PDMS é a mais eficiente para a extração de compostos mais leves. Por outro lado, para a extração de compostos mais pesados, fibras de PDMS e PA proveram maiores informações a respeito desses compostos. Então, uma combinação de procedimentos pode ser uma boa técnica para maximizar a quantidade de informações obtidas para a composição da amostra.

Compostos voláteis presentes no aroma de abacaxi fresco foram identificados por Lamikanra e Richard (2004) a partir da extração por SPME em baixa temperatura. Os voláteis foram extraídos por uma fibra de sílica fundida revestida por uma camada de Polimetilsiloxano. A amostra foi inserida num banho de água (30°C), e agitada inicialmente por 30 minutos, logo depois a fibra foi inserida no *headspace* da amostra por 15 minutos com agitação contínua. A fibra foi dessorvida na entrada do CG por 4 minutos.

Compostos voláteis de diferentes origens e variedades de bananas frescas durante o amadurecimento e durante a secagem (40, 60 e 80°C) foram analisados por Boudhrioua et al. (2005). Foram observados diferentes efeitos da temperatura do ar de secagem nos compostos voláteis. As extrações de aroma foram extraídas por fibras de PDMS a 60°C.

Pedroso et al. (2007) desenvolveram um sistema de *headspace* dinâmico (DHS) para melhorar a extração dos analitos de abacaxi fresco e desidratado. Neste sistema, há um fluxo contínuo de ar pela amostra, promovendo perturbação do *headspace* e aumentando a transferência de massa para a fibra (Figura 3).

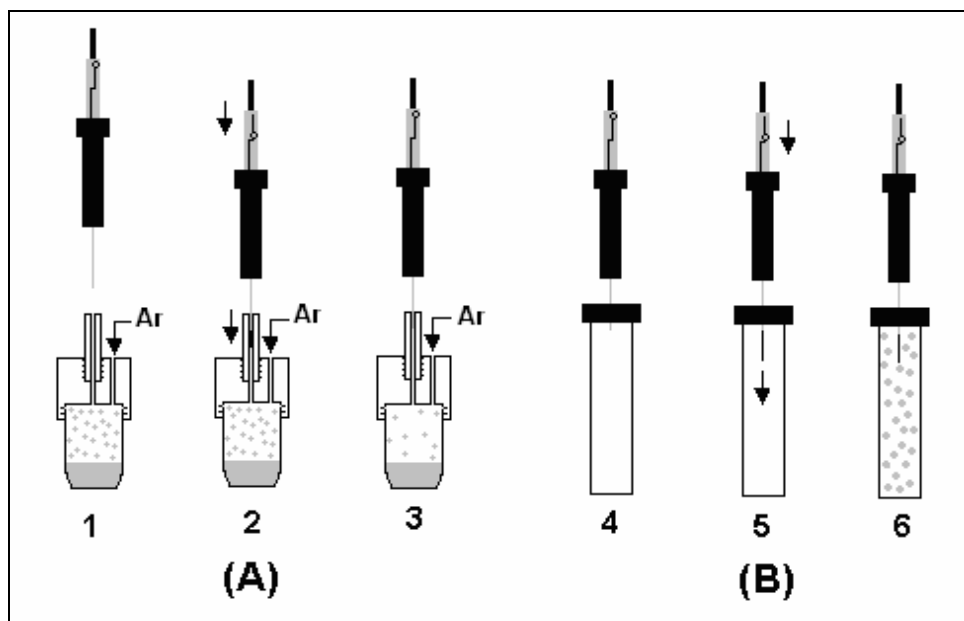


Figura 3. Procedimento utilizado de microextração por fase sólida (SPME) para modo *headspace* dinâmico. A = Extração e B= Dessorção. 1 = perfuração do septo do frasco da amostra; 2 = Exposição da fibra / extração de analitos; 3 = Retração da fibra; 4 = perfuração do septo na entrada do GC; 5 = Exposição da fibra / dessorção de analitos; 6 = Retração da fibra / retirada da agulha. Fonte: PEDROSO et al. (2007).

2.4 Abacaxi

O abacaxi (*Ananas comosus* L. Merr) é uma fruta da planta tropical *Ananas ananas*, originário do continente americano, sendo encontrado desde a América Central até o norte da Argentina. O centro de origem parece ter sido o Brasil Central, de onde se disseminou para as demais regiões. A Tailândia, as Filipinas, o Brasil, a China e a Índia destacam-se como os principais países produtores (FAO, 2006). Em termos nacionais, o Estado do Pará é o principal produtor (268 milhões de frutos), seguido pela Paraíba (249 milhões de frutos) (IBGE, 2006).

O sabor e aroma dos alimentos são propriedades que influenciam fortemente a aceitação dos consumidores. Esse impacto sensorial é especialmente verdadeiro para frutas (sub) tropicais, como o abacaxi. A popularidade e consumo desse alimento ocorrem não tanto por seu valor nutricional, mas, sim, por seu sabor único e exótico (ENGEL et al., 1990).

A composição química do abacaxi varia muito de acordo com a época em que é produzido. De modo geral, a maior produção ocorre no período do verão e gera frutas com maior teor de açúcares e menor acidez. A Tabela 2 mostra a composição média em 100 g de abacaxi.

O abacaxi destaca-se pelo valor energético, devido à sua alta composição de açúcares, e valor nutritivo pela presença de sais minerais (cálcio, fósforo, magnésio, potássio, sódio, cobre e iodo) e de vitaminas (C, A, B1, B2 e Niacina). No entanto, apresenta teor protéico e de gordura inferiores a 0,5% (FRANCO, 1989).

Tabela 2. Composição média da polpa de abacaxi

Componentes	Quantidade (por 100 gramas)
Umidade	86,3 g
Carboidratos	12,3 g
Fibras	1,0 g
Proteínas	0,9 g
Lipídeos	0,1 g
Cinzas	0,4 g
Cálcio	22 mg
Calorias	48 kcal

Nota: A soma dos componentes é maior do que 100 (*sic*), provavelmente devido a arredondamentos dos valores. Fonte: TACO (2006)

2.4.1 Constituintes voláteis do abacaxi

O aroma do abacaxi tem sido objeto de estudos intensivos. Já foram listados hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, lactonas, compostos sulfúricos, fenóis e furanos (ENGEL et al., 1990). Takeoka et al. (1988) mostraram a contribuição de vários compostos no odor de abacaxi, extraídos de três partes: coroa, polpa e fruta inteira. Para saber a contribuição relativa dos compostos identificados no odor total, o número de unidades de odor (U_0) foi calculado. U_0 é a razão entre a concentração do composto na amostra e sua concentração no limiar de odor, que é a menor quantidade do composto na amostra para que sua presença seja sensorialmente notada. A Tabela 3 mostra as unidades de odor de alguns constituintes do abacaxi, que estão listados em ordem decrescente de unidade de odor. A lista é dominada por ésteres. É sabido que acetato de etila contribui mais para o aroma do abacaxi do que está mostrado na tabela. Isto ocorre porque uma grande quantidade de acetato de etila fica retida na coluna cromatográfica, não sendo medida (TAKEOKA et al., 1988).

Tabela 3. Concentração do limiar de odor e unidade de odor para constituintes do aroma de abacaxi

Constituinte	Concentração do limiar de odor (ppb)	Unidade de Odor (U ₀)
2-metilbutanoato de metila	0,25	8316
2-metilbutanoato de etila	0,3	220
Acetato de etila	5	100,6
Hexanoato de etila	1	99
Butanoato de etila	1	92
2-metilpropanoato de etila	0,1	60
Hexanoato de metila	70	49
Butanoato de metila	60	33,8
Heptanoato de metila	4	12
2-metilpropanoato de etila	7	9,1
Pentanoato de metila	20	7,5
Octanoato de metila	200	7,3
Cis-4-decanoato de metila	3	4,7
Pentanoato de etila	1,5	4
Acetato de 3-metilbutila	2	4
3-metiltiopropanoato de etila	7	3,9
3-metiltiopropanoato de metila	180	3,3
Propanoato de etila	10	1,7
3-acetoxihexanoato de metila	190	0,9
Trans-3-octanoato de metila	150	0,1
Etanol	100000	0,002

U₀ = concentração do composto na amostra dividido por sua concentração limiar de odor. Fonte: TAKEOKA et al. (1988).

Dentre os constituintes mais polares, o principal é o 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona. Seu limiar de odor e paladar em água a 0,1-0,2 ppm e a 0,03 ppm foi determinado por Engel et al. (1990).

A complexa impressão do aroma do abacaxi pode ser explicada pela contribuição de vários compostos. Por isso, muitas pesquisas têm sido dedicadas à identificação sensorial desses compostos importantes ao aroma do abacaxi. Berger et al. (1985) separaram extratos de aroma por partição em coluna de sílica gel. Uma análise por cromatografia gasosa (GC) mostrou nesta fração a presença de hidrocarbonetos sesquiterpenos e o principal impacto do aroma foi atribuído a traços de alguns constituintes ((E,Z)-Undeca-1,3,5-trieno e (E,Z,Z)-undeca-1,3,5,8-tetraeno). Uma análise em GC mostrou que esses compostos possuem propriedades únicas de odor. Eles estão listados na Tabela 4.

Tabela 4. Ocorrência de Undecatrienos e Undecatetraenos em aroma de abacaxi

Constituinte	Concentração (µg/kg)	Deteção no limiar de odor (ng/l)
1-(E,Z)-3,5-Undecatrieno	1	0,01 - 0,02
1-(E,E)-3,5-Undecatrieno	< 0,5	7500 - 10000
1-(E,Z,Z)-3,5,8-Undecatetraeno	1	0,02 - 0,04
1-(E,E,Z)-3,5,8-Undecatetraeno	< 0,5	200-300

Fonte: BERGER et al. (1985).

Tokimoto et al. (2005) caracterizaram os compostos principais do aroma do abacaxi fresco, aplicando AEDA (*Aroma Extraction Dillution Analysis*) seguido por quantificação usando SIDA (*Stable Isotope Dillution Assay*) e cálculo do valor da atividade de odor. Para relacionar resultados analíticos ao aroma original do abacaxi foram feitos estudos sensoriais com a mistura modelo contendo compostos do aroma na mesma concentração determinada para abacaxi fresco.

Utilizando um cromatógrafo acoplado a uma porta de detecção olfativa, Tokimoto et al. (2005) mostraram os compostos odoríferos mais ativos, resultantes do AEDA juntamente com experimentos de identificação. A Tabela 5 mostra esses compostos e suas características de odor.

Tabela 5. Compostos odoríferos mais ativos isolados do abacaxi fresco e suas características de odor

Composto	Característica de odor
2-metilbutanoato de etila	Fruta
2-metilbutanoato de metila	Fruta, maçã
2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona	Doce, abacaxi, caramelo
δ -decalactona	Doce, cheiro de coco
Vanilina	Vanila
2-metilpropanoato de etila	Fruta, doce
δ -octalactona	Coco
1-(E,Z)-3,5-undecatrieno	Abacaxi fresco

Fonte: TOKIMOTO et al. (2005).

Para estimar precisamente a contribuição sensorial dos 12 compostos odoríferos do aroma do abacaxi fresco, Tokimoto et al. (2005) calcularam OAVs (*Odor Activities Values*) com base no limiar do odor desses compostos em água a concentrações iguais às encontradas no abacaxi. Vale salientar que esses valores foram definidos anteriormente por Takeoka et al. (1988) como U_0 . Esse cálculo revelou que 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona tem cheiro doce e de abacaxi, 2-metilpropanoato de etila e 2-metilbutanoato de etila (cheiro de fruta) são os três compostos mais ativos, seguidos por 2-metilbutanoato de metila, 1-(E,Z)-3,5-undecatrieno e β -damascenona.

Um dos maiores responsáveis pelo odor de abacaxi fresco é 1-(E,Z)-3,5-Undecatrieno, pois apresentou alto valor de OAV. Para confirmar os dados analíticos, Tokimoto et al. (2005) fizeram análises sensoriais para determinar o perfil de odor do suco de abacaxi fresco. Também foi elaborada uma mistura modelo, onde os 12 compostos odoríferos foram dissolvidos em água em concentrações iguais às determinadas no abacaxi e o perfil na mistura modelo foi também avaliado e comparado com o do suco de abacaxi fresco. Não houve diferença significativa entre o modelo e o suco. Nos experimentos posteriores, a contribuição de seis compostos odoríferos (2-metilpropanoato de etila, 2-

metilbutanoato de metila, 2-metilbutanoato de etila, 1-(E,Z)-3,5-undecatrieno, β -damascenona e 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona) foi avaliada por testes de omissão. Cada um dos seis compostos foi omitido singularmente da mistura modelo, e essa omissão foi avaliada por analistas sensoriais e comparada à mistura. Quando foram omitidos 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona e 2-metilbutanoato de etila, os modelos incompletos foram claramente detectados.

Elss et al. (2005) estudaram as variações no perfil do aromas de abacaxi de várias regiões (Costa Rica, Ghana, Honduras, Filipinas, África do Sul e Tailândia), e compararam o perfil do aroma do abacaxi fresco com produtos comerciais (sucos concentrados e geléias). A análise de cromatografia gasosa revelou mais de 130 constituintes para o abacaxi fresco. Os abacaxis de diferentes regiões mostraram grande variação em suas quantidades de voláteis. Análise de GC em sucos feitos do abacaxi fresco revelou a conhecida predominância de ésteres, com 2-metilbutanoato de metila, 3-metiltiopropanoato de metila, butanoato de metila, hexanoato de etila e 3-metiltiopropanoato de etila, assim como 2,5-dimetil-4-metoxi-3(2H)-furanona e 2,5-dimetil-4-hidroxi-3(2H)-furanona (furaneol) como maiores constituintes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação da amostra

Abacaxi (*Ananas comosus* L. Merr), variedade *Smooth Cayenne*, obtido no mercado local, no estágio 3 de maturação (cor amarela envolvendo mais da metade da superfície da fruta e o restante da cor verde), conforme a classificação de Giacomelli (1982), foi utilizado nos experimentos de secagem. A coroa do abacaxi foi eliminada e o miolo central descartado. Com o auxílio de um cortador (Figura 4) e um suporte de parede móvel, ambos desenvolvidos no LPS/FEQ (Laboratório de Processos Sólido-fluido), foram obtidas fatias uniformes com 5,0 mm de espessura e 100 mm de diâmetro retiradas da parte central do abacaxi.

O teor de umidade foi determinado pelo método de dessecação até peso constante em estufa com convecção forçada a 70°C por 24 horas. Como comparação, foi determinado o teor de umidade de amostras de um mesmo abacaxi em estufa a vácuo e em estufa com convecção forçada simultaneamente, obtendo-se valores bem próximos em ambas as metodologias. O valor da umidade inicial das frutas submetidas à secagem esteve entre 82 – 83 % em base úmida (b. u.).



Figura 4. Cortador utilizado para obter as amostras em formato circular

3.2 Secagem de abacaxi em atmosfera normal e modificada

Depois de cortada, a fatia fresca foi alocada no porta-amostra (Figura 5) e submetida à secagem em túnel desenvolvido por Moraes (2005) apresentado na Figura 6. Os parâmetros de secagem (temperatura, velocidade e composição do ar) foram escolhidos, e após a estabilização da temperatura, a amostra foi colocada no secador. O processo foi monitorado continuamente por computador, registrando tempo, massa da amostra e temperatura do gás. Diferentes condições de secagem podem ser utilizadas, modificando os parâmetros do ar acima citados. A composição do ar pode ser modificada e controlada pela adição de etanol, que entra na corrente de ar por um bico atomizador.

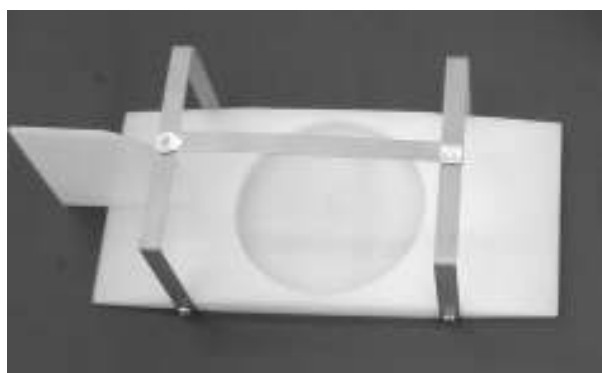


Figura 5. Porta-amostra com seção interna circular.

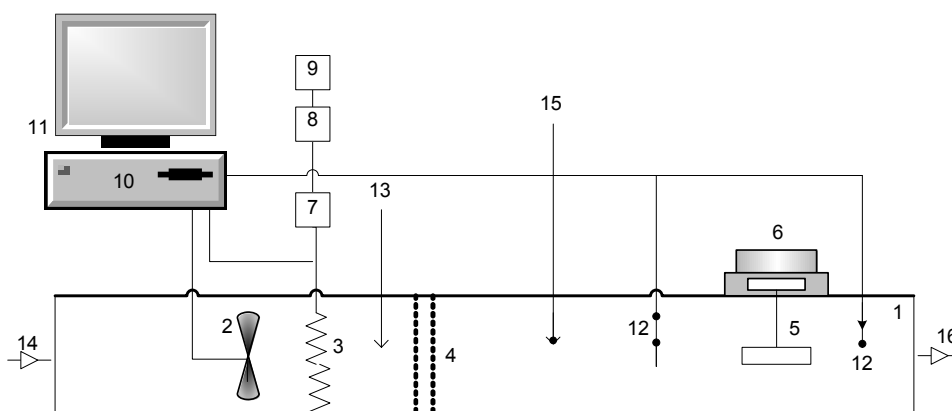


Figura 6. Esquema do sistema utilizado no processo de secagem.

Conforme mostrado na Figura 6, o equipamento é composto pelos itens abaixo enumerados.

1. Túnel de policarbonato: a célula de secagem é composta por um túnel de paredes de policarbonato com 1,7 m de comprimento e 0,175 m de largura interna e altura de 0,41 m.

2. Ventilador compacto (*cooler*): marca Ventisilva, possui forma quadrada e compacta, com dimensões de 0,165 m x 0,165 m e potência de 40W.

3. Sistema de Aquecimento: o gás de secagem é aquecido por um conjunto de seis resistências elétricas blindadas e aletadas, ajustando-se exatamente à largura do túnel, sendo três resistências de 150 W de potência cada e três de 250 W de potência.

4. Equalizadores do fluxo de gás: são constituídos por um conjunto de telas de aço inoxidável com 0,41 mm de abertura de malha.

5. Porta-amostra.

6. Balança eletrônica da marca GEHAKA (Brasil), modelo BG 400 e carga máxima de 404 g, com uma precisão de $\pm 0,001$ g.

7. Relês de Estado Sólido: controlam o funcionamento do sistema de aquecimento e do ventilador, a partir do sinal de saída de um Controlador Lógico Programável (CLP). O modelo utilizado é M220 D15

8. Controlador Lógico Programável (CLP): marca MITSUBISHI ELETRIC da série FX₀, modelo FX₀-20MR-ES, tem a função principal de comandar a lógica de funcionamento das resistências elétricas e do ventilador.

9. Fotoacopladores: fazem a comunicação entre o Controlador Lógico Programável (CLP) e o Sistema de Aquisição de Dados.

10. Sistema de Aquisição de Dados: marca *Strawberry Tree*, faz a aquisição contínua dos dados de temperatura e do peso da amostra, além de realizar a lógica de controle de algumas variáveis.

11. Microcomputador: o sistema de aquisição de dados (*hardware e software*) está acoplado a um microcomputador.

12. Termopares do tipo “T”: são colocados quatro (04) termopares na corrente do gás de secagem, três (03) antes da amostra e um (01) após, a fim de ser determinada a temperatura de bulbo seco do gás de secagem nesses pontos.

13. Entrada de líquido: líquidos, tais como o etanol, podem ser adicionados para modificar a atmosfera de secagem por meio de um bico atomizador de duplo fluido, sendo o deslocamento dos fluidos realizado com o auxílio de uma bomba peristáltica e de um compressor de ar.

14. Entrada do ar.

15. Medidas da velocidade e da umidade relativa do gás de secagem: realizadas por um termoanemômetro da marca *VelociCheckTM*, com uma precisão de $\pm 0,2$ m/s e por um psicrômetro da marca *Jenway* (Inglaterra), modelo 5105, com uma precisão de $\pm 2,0\%$, respectivamente.

16. Saída do gás.

Fatias de abacaxi foram secas em atmosfera normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol 96 °GL. Valores de massa da amostra e temperatura do gás de secagem foram continuamente registrados pelo sistema de aquisição de dados.

Os experimentos foram ordenados segundo uma matriz de planejamento experimental fatorial completo, com três variáveis em dois níveis de variação. Os parâmetros estudados foram: temperatura do gás de secagem, velocidade do gás de secagem e concentração de etanol na fase gasosa, conforme a matriz de planejamento apresentada na Tabela 6, previamente definida por Moraes (2005).

Tabela 6. Matriz de planejamento experimental dos experimentos de secagem de abacaxi *Smooth Cayenne* em atmosferas normal e modificada

Experimento	Temperatura (°C)	Velocidade do ar (m/s)	Concentração de Etanol (% v/v)	Amostra
1	40	0,42	0,0	Fruta 1
2	40	0,42	0,5	Fruta 1
3	60	0,42	0,0	Fruta 2
4	60	0,42	0,5	Fruta 2
5	40	0,84	0,0	Fruta 3
6	40	0,84	0,5	Fruta 3
7	60	0,84	0,0	Fruta 4
8	60	0,84	0,5	Fruta 4

Para a obtenção de 0,5% (v/v) de etanol na fase gasosa, Moraes (2005) definiu as vazões de etanol líquido necessárias, conforme mostrado na Tabela 7. A pressão de atomização do líquido foi igual a 0,70 - 0,75 kgf/cm² ou 68,6 – 73,5 kN/m².

Tabela 7. Vazões de etanol líquido para a modificação da atmosfera de secagem (0,5% (v/v) de etanol).

Temperatura do gás de secagem (°C)	Velocidade do gás de secagem (m/s)	Vazão de etanol líquido (ml/min)
40	0,42	9,0
	0,84	17,0
60	0,42	8,0
	0,84	16,0

Numa etapa preliminar foi determinado o teor de umidade de uma amostra comercial de abacaxi desidratado, fabricante Nostro Campo, situada no estado de

São Paulo. A umidade foi igual a 27% (b.u.). Para que as amostras desidratadas fossem semelhantes às comerciais e pudessem ser comparadas com a mesma umidade final, os experimentos de secagem foram realizados até que a umidade da amostra fosse aproximadamente igual a 27% (b.u.).

3.3 Identificação de voláteis

A composição de aroma foi determinada pelo método de microextração por fase sólida (SPME) acoplado à cromatografia gasosa com detector por espectrometria de massa, a partir da extração e identificação de voláteis de abacaxi fresco e seco. A metodologia empregada foi desenvolvida pelo Laboratório de Cromatografia Gasosa (Instituto de Química/Unicamp).

Foi feita a otimização da extração de voláteis de abacaxi fresco e seco, onde foram avaliados os tempos de equilíbrio e de extração, tipo de fibra e modo de extração. A fibra escolhida foi a carboxen-polidimetilsiloxano (CAR-PDMS) 75 μm (Supelco Bellefont, EUA) e o modo de extração foi o de SPME com *headspace* dinâmico.

3.3.1 Procedimento de extração

Amostras de abacaxi frescas e secas foram trituradas em um liquidificador com pedaços de CO_2 sólido (gelo seco), que promoveram o congelamento imediato da amostra, facilitando a trituração sem que houvesse perda de compostos voláteis. Em cada extração, 1,5000 g de abacaxi triturado foram transferidos ao frasco do sistema de DHS-SPME. A amostra ficou em repouso por cinco minutos, em banho termostatizado a 60°C. Após o equilíbrio da amostra com o *headspace*, a fibra foi exposta a este por 15 minutos, com passagem contínua de ar, conforme mostrado na Figura 3 (ver página 16).

3.3.2 Separação e identificação dos voláteis

As espécies foram separadas em cromatógrafo a gás HP5890-II (Hewlett Packard, USA) com detector de massas HP-5870-B e coluna capilar HP-5. As temperaturas de operação foram: injetor =270°C, detector =280°C e coluna = 40°C até 150°C a 3°C.min⁻¹, 150 °C até 240°C a 20°C.min⁻¹. O injetor foi mantido em modo *splitless* durante a dessorção dos analitos da fibra e Hélio superseco foi usado como gás de arraste. Para possibilitar o cálculo simultâneo dos índices de retenção dos compostos extraídos, foi adicionada uma solução etanólica de alcanos (C-8 a C-18). Os índices de retenção dos compostos extraídos foram calculados segundo a equação de Van den Dool e Kratz (1963), que nada mais é do que uma interpolação linear entre duas substâncias de referência adjacentes, conforme mostrado pela equação 1. A Tabela 8 mostra os tempos de retenção dos alcanos utilizados como referência.

$$IR_{calculado}^x = I^n + \left(\frac{(t_x - t_n)}{t_{n+1} - t_n} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

I^n é índice de retenção do marcador que eluiu antes do composto x;

t_n o tempo de retenção do marcador que eluiu antes do composto x;

t_{n+1} o tempo de retenção do marcador que eluiu depois do composto x ; e

t_x é o tempo de retenção do composto x.

Tabela 8. Tempos de retenção de hidrocarbonetos utilizados como referência no cálculo do índice de retenção dos compostos

Hidrocarboneto	Índice de retenção	Tempo de retenção (min)
Octano	800	4,06
Nonato	900	7,51
Decano	1000	11,64
Undecano	1100	16,35
Dodecano	1200	21,16
Tridecano	1300	25,83
Tetradecano	1400	30,29
Pentadecano	1500	34,52
Hexadecano	1600	38,26
Heptadecano	1700	40,63
Octadecano	1800	42,37

O cromatograma obtido na análise da amostra de abacaxi contendo os hidrocarbonetos está apresentado no Apêndice A (Figura A.1). A identificação dos constituintes voláteis foi feita por comparação de seus espectros de massa com os obtidos na biblioteca Wiley-175 e NIST 98®, juntamente com dados de índice de retenção obtidos na literatura.

3.4 Cálculo da retenção de voláteis

A retenção total de voláteis nas diferentes amostras desidratadas foi quantificada através do cálculo da Área Relativa Total (ART), que é a relação entre a área total de picos presentes no cromatograma da amostra seca e a área total de picos da amostra fresca, ou seja:

$$ART = \frac{(\text{Área total de picos} / \text{massa}_{\text{sólido seco}})_{\text{amostra seca}}}{(\text{Área total de picos} / \text{massa}_{\text{sólido seco}})_{\text{amostra fresca}}} \quad (2)$$

Para a quantificação da retenção de voláteis de cada componente foi calculada a Área Relativa por Composto (ARC), que é definida como a área do pico de cada composto por grama de sólido seco da amostra sobre a área total dos picos presentes na amostra fresca por grama de sólido seco da amostra fresca, ou seja:

$$ARC = \frac{\text{Área do pico do composto} / \text{massa}_{\text{sólido seco da amostra}}}{\text{Área total de picos da amostra fresca} / \text{massa}_{\text{sólido seco da amostra fresca}}} \quad (3)$$

3.5 Cinética de liberação de voláteis

As variações da composição volátil de abacaxi durante a secagem a 0,84m/s, 40°C em atmosfera normal e modificada foram examinadas em função do tempo. Para tanto, foram realizados experimentos de secagem por 1, 4, 15 e 25 horas. Os voláteis foram extraídos de acordo com a metodologia descrita no item 3.3.

3.6 Composição de voláteis de abacaxi durante a maturação

Para verificar em qual estágio de maturação o abacaxi apresenta sua composição volátil mais rica, foi elaborada a caracterização dos seus graus de maturação em diferentes tempos após a colheita. Voláteis de amostras frescas foram extraídos pela metodologia de SPME acoplado à Cromatografia Gasosa (GC) com detector por Espectrometria de Massa (MS), conforme metodologia apresentada no item 3.3. Além da análise de voláteis, foram determinadas a concentração de sólidos solúveis e umidade das amostras. Abacaxis totalmente verdes foram obtidos no mercado local e armazenados a temperatura controlada

durante 20 dias. As análises de voláteis foram realizadas em diferentes tempos após a colheita conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9. Condições ambientais médias de armazenamento de abacaxi para avaliação da composição volátil em diferentes graus de maturação

Amostra	Tempo após colheita (dias)	Temperatura (°C)	Umidade relativa do ar (%)
1	4	24	47
2	6	24	45
3	8	23	47
4	11	23	51
5	13	24	49
6	15	25	49
7	20	22	65

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cinética de secagem de abacaxi

Foram realizados ensaios de secagem de abacaxi ordenados segundo a matriz experimental apresentada na Tabela 6. A umidade relativa do gás de secagem se manteve entre $8 \pm 3\%$ (60°C) e $23 \pm 3\%$ (40°C), tanto para atmosfera normal quanto para a modificada. O processo de secagem foi encerrado quando as amostras atingiram, aproximadamente, 27% de umidade (b.u.).

A Figura 7 mostra as curvas de secagem de abacaxi em atmosferas normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol, velocidade do gás de 0,42 e 0,84 m/s a temperatura de 40°C , enquanto a Figura 8 mostra as curvas de secagem de abacaxi em atmosferas normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol, velocidade do gás de 0,42 e 0,84 m/s a temperatura de 60°C . Nas curvas de secagem e nos cálculos decorrentes, o teor de umidade (X) está expresso em base seca e o teor de umidade inicial está representado por X_0 . Primeiramente, a aquisição dos dados de massa foi feita em intervalos de um segundo, gerando, dessa maneira, muitos pontos. Logo, para uma melhor visualização das curvas de secagem, os dados foram filtrados para um intervalo de tempo de uma hora, obtendo, dessa maneira, as curvas apresentadas nas Figuras 7 e 8. As incertezas experimentais de X/X_0 foram calculadas e estão apresentadas juntamente com as curvas de secagem das Figuras 7 e 8. Observa-se que as barras de erros são bem pequenas, mostrando que as diferenças entre as condições de secagem são significativas.

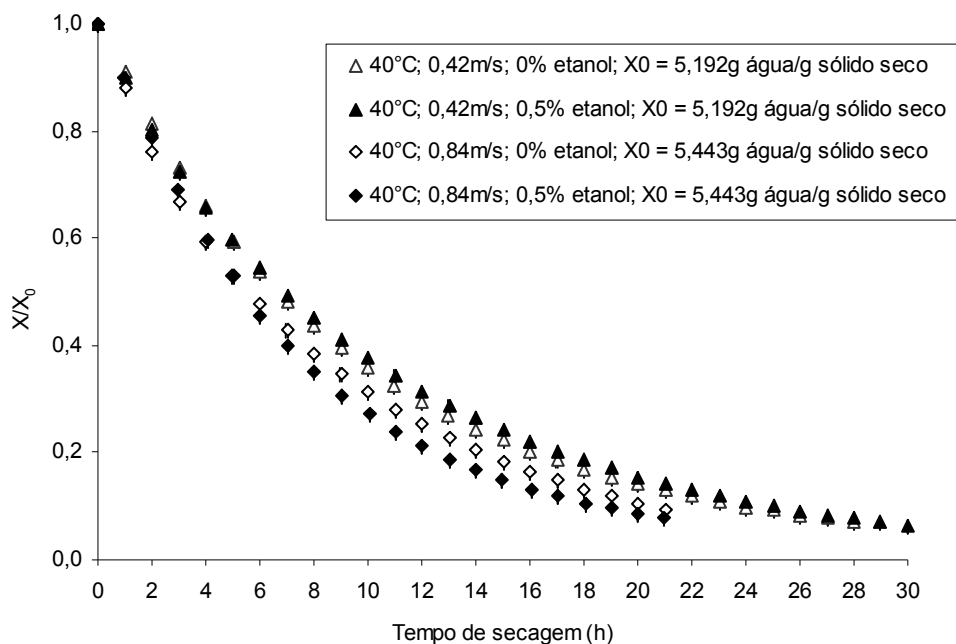


Figura 7. Cinética de secagem de amostras de abacaxi *Smooth Cayenne* secas em atmosferas normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol, a 40°C.

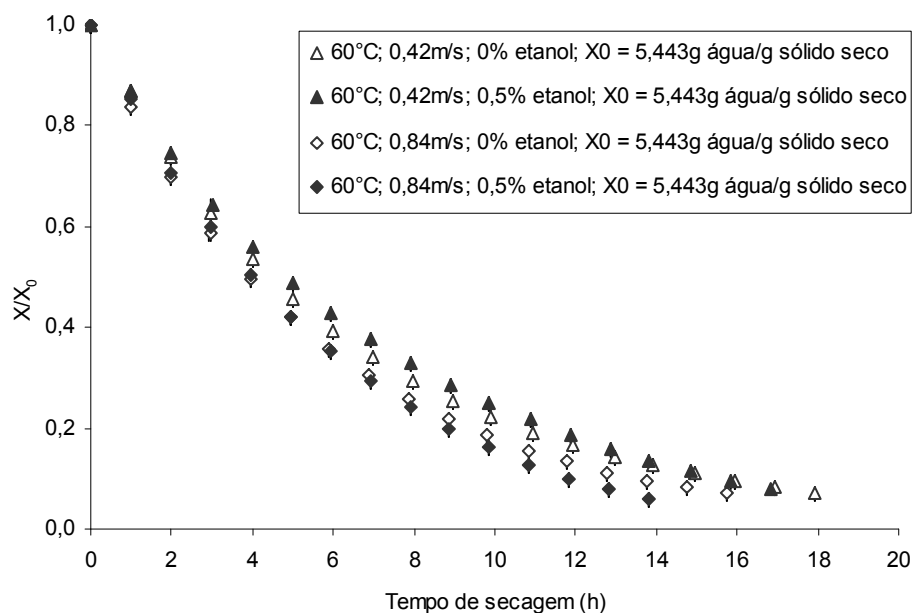


Figura 8. Cinética de secagem de amostras de abacaxi *Smooth Cayenne* secas em atmosferas normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol, a 60°C.

Analisando as Figuras 7 e 8, percebe-se que a evaporação foi mais rápida a 60°C e, nesta temperatura, a atmosfera modificada acelerou o processo. Acredita-se que etanol tenha condensado sob a superfície da amostra durante a secagem, como afirmado previamente por Schultz e Schlünder (1980). O etanol condensado formou uma mistura com a água, que apresenta pressão de vapor superior à da água pura. A extração de voláteis mostrou que, de fato, as amostras secas sob atmosfera modificada apresentaram uma quantidade três vezes maior de etanol, comparando com as amostras secas sob atmosfera normal, complementando a hipótese acima citada (ver Tabelas B1 a B4 no Apêndice B).

As taxas de secagem (Figuras 9 e 10) foram obtidas a partir das curvas de secagem. Para o cálculo das taxas de secagem, os dados das curvas de secagem das Figuras 7 e 8 foram ajustados à equação de uma curva exponencial, e, posteriormente, essas curvas foram derivadas, obtendo-se, assim, as taxas de secagem apresentadas nas Figuras 9 e 10. Para melhor comparação, as Figuras 9 e 10 foram construídas com a mesma escala. A Tabela 10 mostra os coeficientes obtidos nos ajustes de dados experimentais às curvas, e seus respectivos coeficientes de ajuste.

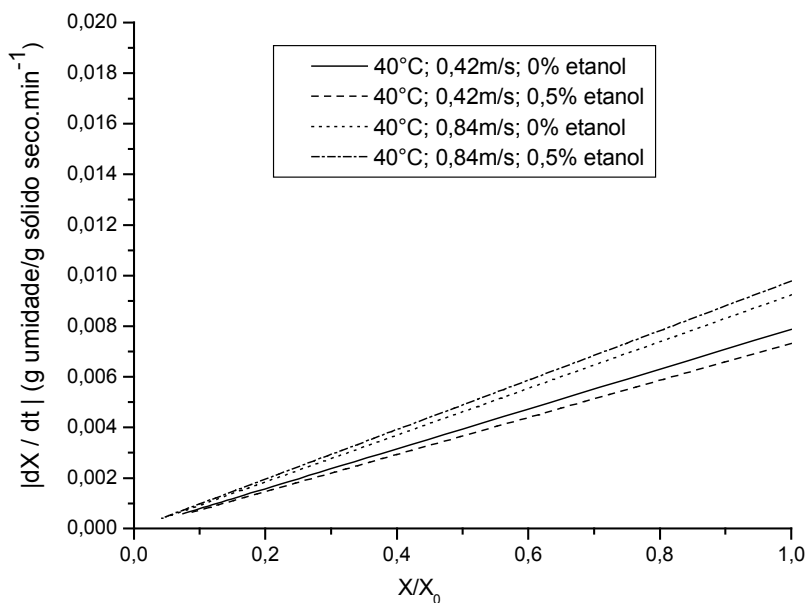


Figura 9. Taxas de secagem de amostras de abacaxi *Smooth Cayenne* secas em atmosferas normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol, a 40°C.

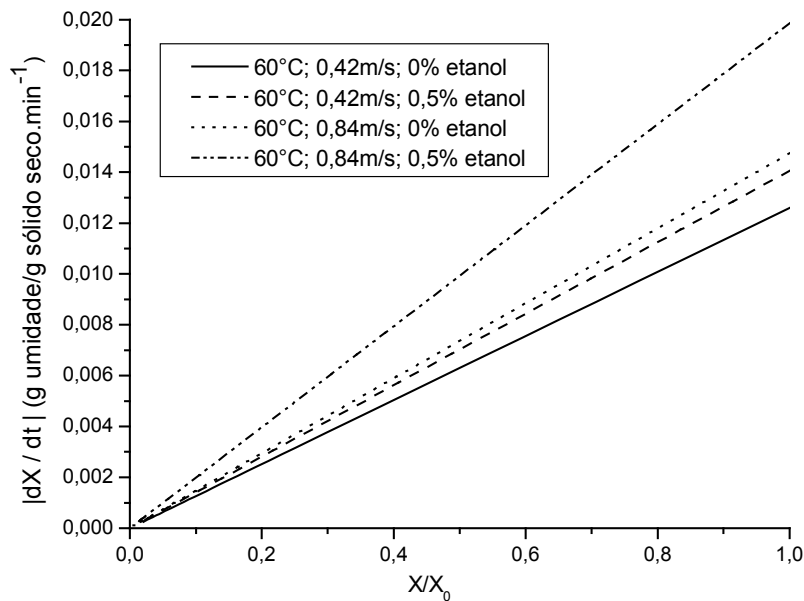


Figura 10. Taxas de secagem de amostras de abacaxi *Smooth Cayenne* secas em atmosferas normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol, a 60°C.

As Figuras 9 e 10 mostram a influência das variáveis do processo nas taxas de secagem. Na Figura 9 observa-se que a velocidade do ar teve grande influência nas taxas de secagem, pois as curvas dos experimentos realizados a diferentes velocidades apresentam-se bem separadas. Além disso, comparando-se as duas figuras, percebe-se a influência da temperatura nas taxas de secagem, uma vez que os experimentos realizados a 60°C resultaram em taxas de secagem superiores aos realizados a 40°C. A 60°C, além da influência da velocidade do ar, a atmosfera modificada foi responsável pela elevação da taxa de secagem, conforme observado na Figura 10.

Para comparação, foi realizado o cálculo das taxas de secagem separando as curvas das Figuras 7 e 8 em dois períodos, primeiramente um período onde a taxa é constante e foi realizado um ajuste linear a esses pontos e um período de taxa decrescente, onde os pontos foram ajustados à equação de uma curva exponencial. As curvas foram derivadas, obtendo-se, assim, as taxas do período constante e decrescente. A Tabela B5 encontrada no Apêndice B mostra os

coeficientes obtidos nos ajustes de dados experimentais às curvas, seus coeficientes de ajuste e respectivos tempos do período a taxa constante. Os experimentos realizados sob atmosfera modificada apresentaram períodos constantes mais longos do que aqueles realizados sob atmosfera normal, mostrando, mais uma vez a forte influência da presença do etanol na secagem.

Tabela 10. Equações utilizadas para o ajuste dos dados experimentais de cinética de secagem de abacaxi, com os seus respectivos coeficientes de ajuste

$X = C \exp(-kt)$			
Condições	C	k	R ²
40°C; 0,42 m/s; 0% etanol	4,9230	0,0016	0,9986
40°C; 0,42 m/s; 0,5% etanol	4,8827	0,0015	0,9996
60°C; 0,42 m/s; 0% etanol	5,2474	0,0024	0,9992
60°C; 0,42 m/s; 0,5% etanol	5,6229	0,0025	0,9976
40°C; 0,84 m/s; 0% etanol	5,1290	0,0018	0,9992
40°C; 0,84 m/s; 0,5% etanol	5,2555	0,0020	0,9981
60°C; 0,84 m/s; 0% etanol	5,2658	0,0028	0,9996
60°C; 0,84 m/s; 0,5% etanol	6,0179	0,0033	0,9950

4.2 Retenção de constituintes voláteis de abacaxi submetido à secagem

A retenção de voláteis de amostras secas em atmosfera normal e modificada foi determinada de acordo com a metodologia descrita no item 3.4.

4.2.1 Retenção global

A retenção total de constituintes voláteis nas diferentes amostras desidratadas foi quantificada através do cálculo da Área Relativa Total (ART), segundo a Equação 2, que é a relação entre a área total de picos presentes no cromatograma da amostra seca e a área total de picos da amostra fresca por massa de sólido seco.

Para todas as amostras, a área do pico de etanol foi subtraída da área total, para que não houvesse influência no cálculo da retenção de constituintes voláteis. A Figura 11 mostra a área relativa total para todas as condições de secagem. Pode ser observado que houve uma maior retenção de voláteis durante a secagem em atmosfera modificada para todas as condições. Como verificado no item 4.1, experimentos de secagem realizados em atmosfera modificada apresentaram taxas de secagem mais elevadas. Assim, as amostras ficaram expostas à secagem por um menor período de tempo. Pela Figura 11 percebe-se, também, a influência da temperatura. Para experimentos realizados a temperatura de 60°C, houve maior perda de voláteis, comparando-se com experimentos realizados a 40°C.

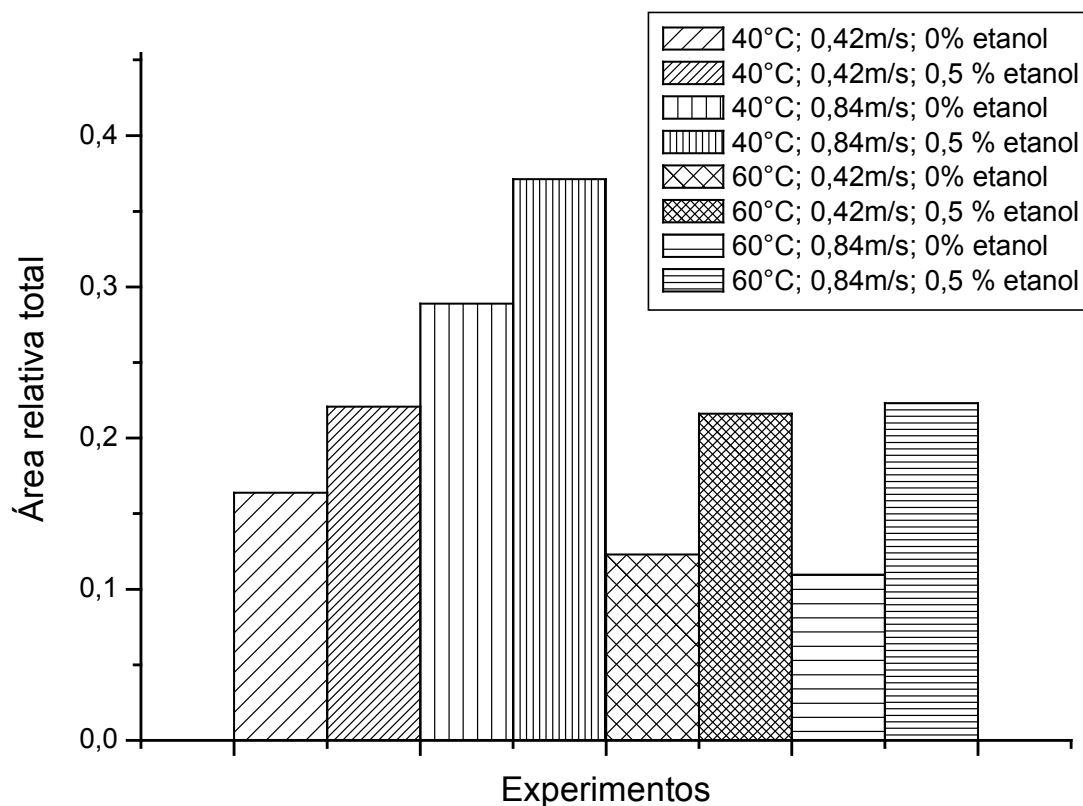


Figura 11. Resultados da retenção de constituintes voláteis de amostras de abacaxi *Smooth Cayenne* secas em atmosfera normal e modificada com 0,5% (v/v) de etanol.

Utilizando a matriz de planejamento experimental apresentada na Tabela 6, foi feita uma análise estatística dos resultados obtidos, estimando-se os efeitos da temperatura, velocidade e atmosfera sobre a área relativa total.

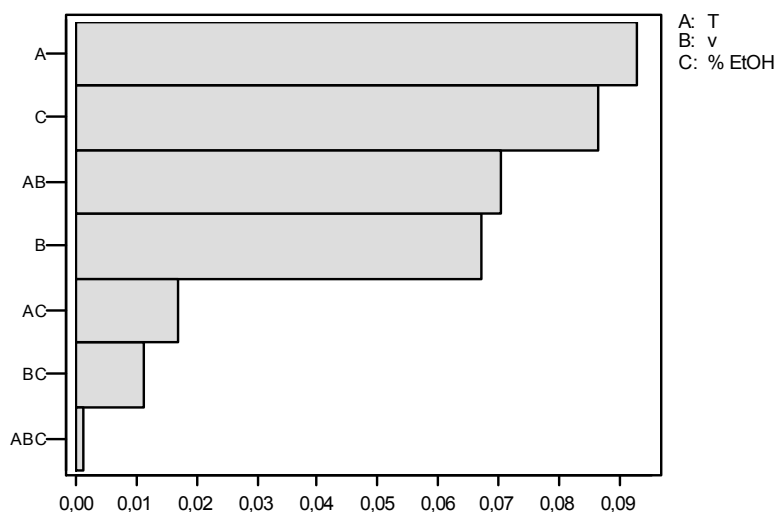


Figura 12. Diagrama de Pareto para área relativa total como resposta do planejamento experimental.

As variáveis temperatura, velocidade e %EtOH têm efeitos estatisticamente significativos num intervalo de confiança de 95%. Através desse diagrama (Figura 12), pode-se visualizar que a temperatura é o termo que apresenta maior influência na resposta, seguida pela presença de etanol. A Figura 13 mostra os efeitos das variáveis sob a retenção de voláteis.

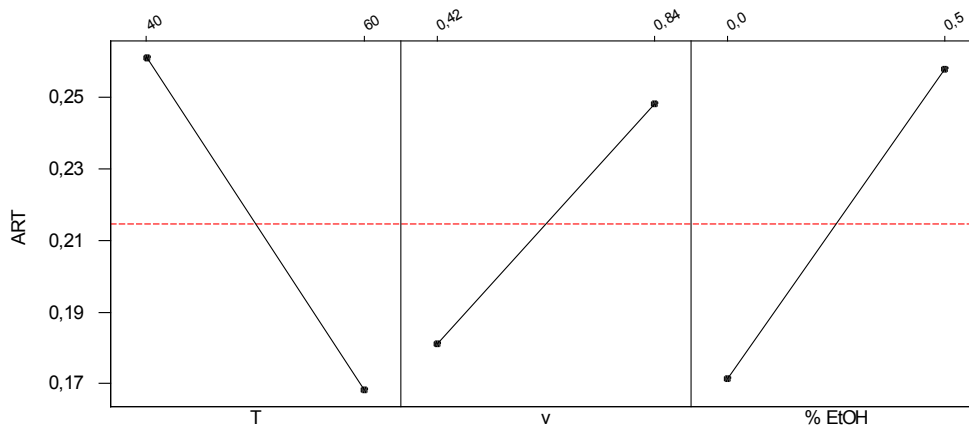


Figura 13. Efeitos principais da temperatura, velocidade do ar e porcentagem de etanol na atmosfera sobre a retenção de voláteis durante a secagem de abacaxi.

4.2.2 Identificação de constituintes voláteis de abacaxi

Os constituintes voláteis de abacaxi fresco e desidratado foram extraídos e identificados de acordo com a metodologia descrita no item 3.3. A Tabela 11 mostra, de maneira geral, a quantidade de compostos identificados nas diferentes condições. É importante observar que houve grande variação na quantidade de compostos detectados nas diferentes amostras de abacaxis fresco, e que alguns compostos foram detectados nas amostras secas e não nas frescas, isso deve ter acontecido devido às baixas concentrações desses compostos nas amostras frescas, devido à elevada umidade destas. Porém, os compostos que foram detectados nas amostras frescas e não nas secas foram, provavelmente, perdidos ou tiveram sua concentração reduzida a quase zero.

Tabela 11. Quantidades de compostos identificados em amostras frescas e secas em diferentes condições

		Condições	40°C, 0,42m/s	40°C, 0,84 m/s	60°C, 0,42m/s	60°C, 0,84m/s
Total	Fresco		51	70	58	61
	Normal		54	87	62	58
	Modificada		55	78	63	68
Identificados na amostra seca e não na fresca	Normal		19	27	13	8
	Modificada		18	23	20	20
Identificados na amostra seca e não na fresca	Normal		19	27	13	8
	Modificada		18	23	20	20

A Tabela 12 mostra os constituintes voláteis identificados em abacaxi fresco e desidratado a 0,84 m/s, 40°C, em atmosfera normal e modificada com suas respectivas áreas relativas, enquanto as Figuras 14, 15 e 16 apresentam os respectivos cromatogramas. Estas condições de secagem foram as que resultaram numa maior retenção global de voláteis, apresentando, portanto, maior quantidade de voláteis, conforme mostrado no item 4.2.1. As tabelas completas

com índices de retenção teóricos e calculados para todos os compostos e cromatogramas para as demais condições encontram-se nos Apêndices A e B.

Tabela 12. Compostos identificados em abacaxi fresco e seco a 0,84m/s, 40°C, em atmosfera normal e modificada

Pico	Composto	Fresco		Atmosfera normal		Atmosfera modificada	
		Tempo de retenção (min)	ARC.10 ⁴	Tempo de retenção (min)	ARC.10 ⁴	Tempo de retenção (min)	ARC.10 ⁴
	ALDEÍDOS						
1	Acetaldeído	-	-	1,377	6,812	1,375	8,626
2	Hexanal	4,438	6,807	4,438	3,951	4,458	1,855
3	Furfural	-	-	5,351	3,083	5,363	3,931
4	Heptanal	7,444	7,036	7,444	5,454	7,456	2,162
5	Octanal	11,57	22,11	11,59	19,54	11,58	24,66
6	Fenilacetaldéído	-	-	13,35	2,211	13,36	2,120
7	Nonanal	16,28	90,36	16,30	57,83	16,33	78,02
8	Decanal	21,13	179,7	21,16	162,3	21,23	52,05
9	Undecanal	25,86	9,035	25,86	16,12	25,88	4,358
	ÁLCOOIS						
10	Etanol	1,447	486,8	1,461	162,5	1,481	489,4
11	2-metil-butanol	-	-	3,265	3,842	3,220	2,106
12	Hexanol	6,383	3,778	6,390	1,188	-	-
13	Nonanol	7,345	7,387	7,345	2,376	4,456	1,893
14	Furaneol	-	-	9,360	a	9,429	a
15	2-etil-hexanol	-	-	12,77	4,493	12,78	6,513
16	Octanol	14,73	35,84	14,73	17,35	14,75	18,02
17	Nonanol	19,52	72,54	19,54	11,39	-	-
18	Thimol	25,22	a	25,20	a	25,27	a
	ÁCIDOS						
19	Ácido acético	2,289	16,79	2,204	8,127	2,181	15,62
20	Ácido tetradecanóico	41,64	5,146	41,68	2,796	43,51	1,514
21	Ácido pentadecanóico	-	-	43,21	1,953	-	-
22	Ácido hexadecanóico	44,52	14,07	44,55	1,147	44,63	3,700
	CETONAS						
23	3-hidroxi-2-butanona	-	-	3,180	17,61	3,171	24,67
24	6-metil-5-hepten-2-ona	10,89	20,77	10,89	8,010	10,91	4,902
25	Mesifurano	14,32	a	14,27	3,939	14,30	3,067

26	Geranil acetona	32,29	46,10	32,30	4,209	32,32	11,82
	HIDROCARBONETOS						
27	Estireno	-	-	7,012	4,131	-	-
28	β -pineno	-	-	11,03	2,870	11,05	2,575
29	Cis-ocimeno	-	-	13,16	2,263	13,17	a
30	Trans-ocimeno	-	-	13,62	5,445	13,64	5,555
31	(3Z,5E)1,3,5-Undecatrieno	19,60	a	19,59	7,621	19,61	15,01
32	1,3,5,8-Undecatetraeno, (E,E,Z)-	19,71	20,99	19,71	7,621	19,74	11,16
33	α -copaeno	28,88	59,67	28,88	4,072	28,92	31,35
34	β -elemeno	-	-	29,62	10,20	29,66	7,704
35	α -Himachaleno	31,43	11,68	31,44	2,568	31,48	7,076
36	β -Maaleno	33,15	12,96	33,16	5,066	33,20	10,18
37	D-Germacreno	33,26	15,29	33,26	8,178	33,29	11,55
38	α -Selineno	34,02	a	34,09	20,97	34,12	8,045
39	α -Muuroleno	34,26	102,80	34,27	3,506	34,30	62,29
40	δ -cadineno	35,22	18,19	35,23	7,119	35,25	5,740
	ÉSTERES						
41	Acetato de metila	1,610	164,7	-	-	-	-
42	Acetato de etila	1,978	89,40	1,98	125,8	1,990	70,64
43	Propanoato de metila	2,091	108,0	-	-	-	-
44	Formato de etila	-	-	2,92	13,62	2,909	8,950
45	Butanoato de metila	3,024	430,3	3,03	19,53	-	-
46	2-metil-butanoato de metila	3,965	84,17	3,98	2,505	-	-
47	Butanoato de etila	4,495	8,598	4,48	21,45	4,500	2,318
48	Acetato de butila	4,820	7,346	3,91	4,115	-	-
49	Pentanoato de Metila	5,061	47,87	-	-	-	-
50	2-hidroxi-2-metil-butanoato de metila	5,789	17,46	-	-	-	-
51	2-metil-butanoato de etila	-	-	5,78	19,19	5,808	2,220
52	3-metil-butanoato de etila	-	-	5,88	3,166	5,879	2,374
53	Acetato de isoamila	6,645	3,430	6,62	26,63	6,657	1,486
54	5-Hexenoato de metila	7,854	7,086	-	-	-	-
55	Hexanoato de metila	8,356	777,2	8,32	45,66	8,347	4,071
56	Malonato de dimetila	8,589	73,70	8,56	11,70	8,595	9,557
57	3-hexenoato de etila	8,816	47,14	8,81	10,55	-	-
58	(Metiltio)acetato de etila	-	-	10,73	6,180	-	-
59	Hexanoato de etila	11,481	8,886	11,50	199,9	11,49	106,5
60	Cis-3-hexenoato de	-	-	11,76	46,00	11,77	49,26

	etila						
61	Etanoato de hexila	12,10	6,564	-	-	-	-
62	Sorbato de metila	12,17	9,132	12,17	6,545	-	-
63	3-(metiltio)-propanoato de metila	12,68	1547	12,55	32,62	12,57	10,91
64	3-oxobutirato de metila	13,48	101,8	13,47	31,14	13,49	28,06
65	3-hidroxihexanoato de metila	13,89	7,788	13,86	21,52	13,89	37,39
66	Malonato de dietila	-	-	14,87	7,203	14,89	29,50
67	2-metil-3-oxobutirato de metila	15,48	203,7	15,47	19,08	15,49	17,73
68	Sorbato de etila	-	-	15,82	31,18	15,85	88,80
69	3-(metiltio)propanoato de etila	16,13	69,84	16,14	91,94	16,19	186,0
70	Cis-4-octenoato de metila	16,87	45,74	16,88	18,07	16,90	10,23
71	Octanoato de metila	17,36	1074	17,31	70,87	17,31	30,30
72	3-hidroxihexanoato de etila	-	-	17,45	40,70	17,48	68,40
73	Cis-3-octenoato de metila	17,58	28,45	17,57	3,617	-	-
74	Benzoato de etila	-	-	19,42	3,423	19,43	6,098
75	Succinato de dietila	-	-	20,10	1,816	20,14	17,24
76	Cis-octenoato de etila	-	-	20,40	1,965	20,45	123,9
77	Octanoato de etila	20,79	17,07	20,87	268,34	21,00	942,6
78	3-acetóxi-hexanoato de metila	21,42	1510	21,36	12,50	21,39	223,0
79	Nonanoato de metila	22,07	33,46	-	-	-	-
80	5-oxohexanoato de etila	22,55	104,7	22,54	2,378	22,57	22,55
81	Trans-2-octenoato de etila	-	-	23,10	2,904	23,13	8,425
82	5-acetóxi-hexanoato de metila	23,52	230,9	23,50	3,185	23,54	86,03
83	3-acetoxi-hexanoato de etila	24,52	22,38	24,53	1,810	24,55	24,58
84	Pentanedioato de dietila	24,83	a	24,78	3,048	24,81	17,40
85	Nonanoato de etila	-	-	25,43	1,271	25,45	20,57
86	Cis-4-decenoato de metila	26,00	79,25	-	-	-	-
87	Decanoato de metila	26,68	107,7	-	-	-	-
88	5-acetóxi-hexanoato de etila	-	-	26,70	2,663	26,73	53,74
89	Levulinato de etila	27,21	21,93	27,21	1,531	27,24	3,204

90	Decadienoato de metila	29,24	10,12	29,27	5,046	29,38	388,5
91	Hexanoato de 1-metilhexil	29,74	48,66	-	-	-	-
92	Decanoato de etila	29,87	a	29,87	2,172	29,95	158,30
93	5-acetoxi-octanoato de metila	30,87	529,3	30,82	1,203	30,85	36,01
94	trans-cinamato de etila	32,81	a	32,79	3,902	32,81	18,21
95	5-(acetiloxi)-octanoato de etila	33,71	12,64	33,72	8,178	33,75	29,31
96	Dodecanoato de etila	-	-	-	-	37,99	13,56
97	Metil tetrahidrofurfuril éter	38,06	62,36	38,06	7,179	38,09	28,30
98	Diisobutil ftalato ^b	43,37	10,49	43,37	1,191	43,38	9,047

*a – Área do pico inferior ao nível de detecção mínimo

b – Componente não característico de abacaxi, aparecimento na amostra devido ao contato com filme plástico.

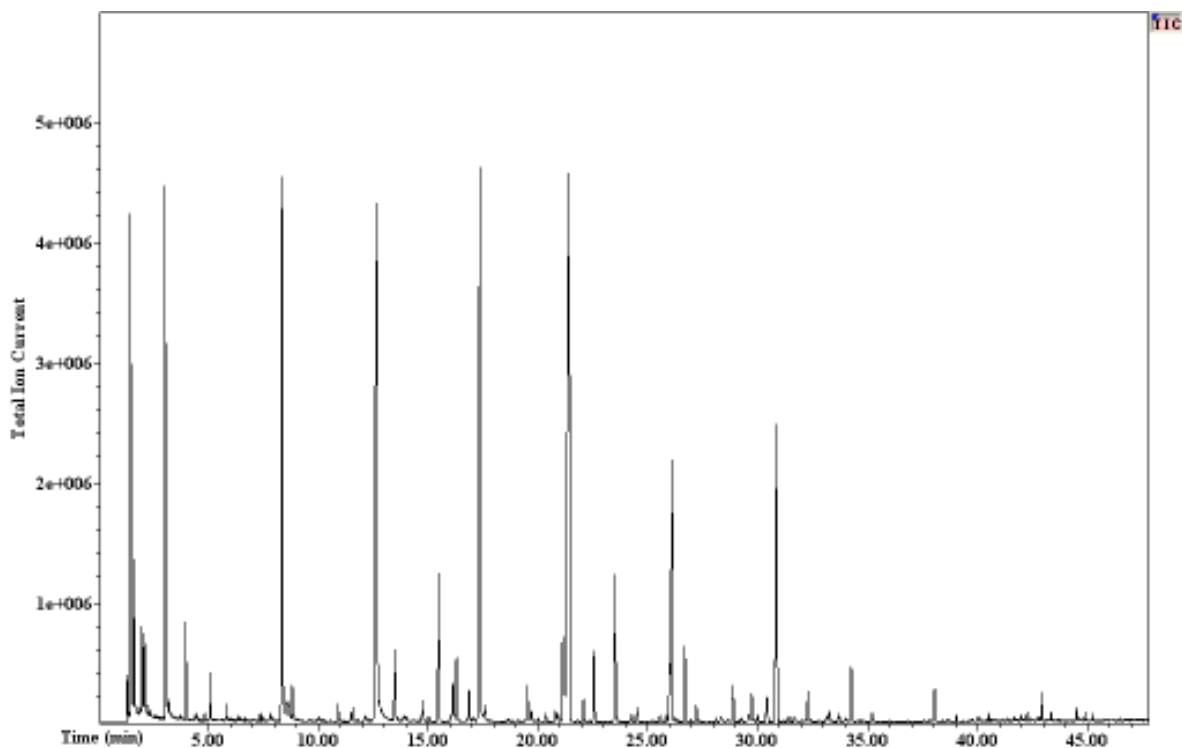


Figura 14. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco.

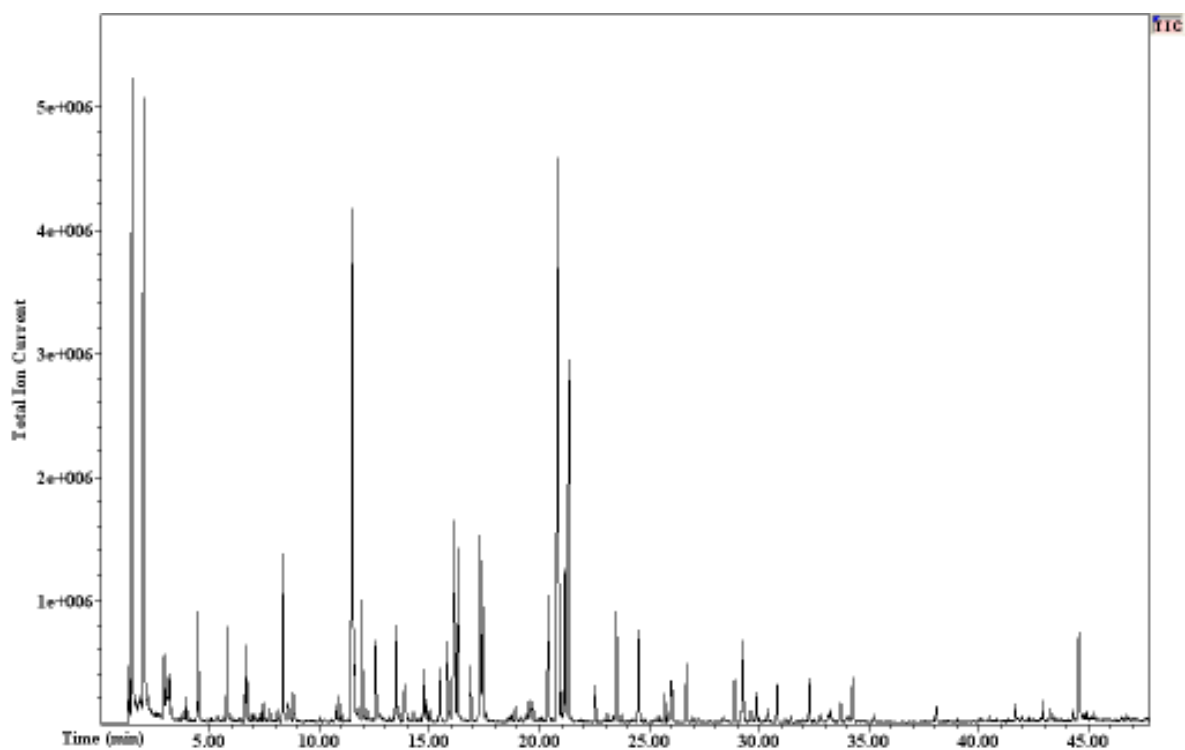


Figura 15. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,84m/s, 40°C em atmosfera normal.

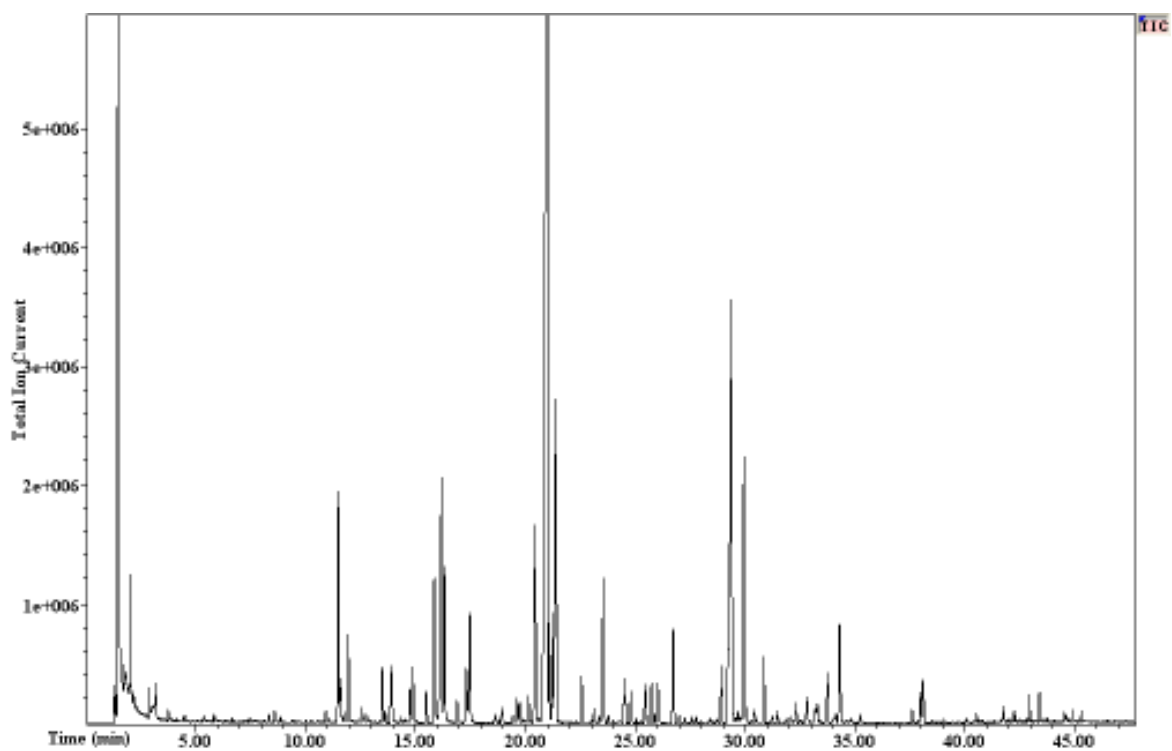


Figura 16. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,84m/s, 40°C em atmosfera modificada.

Dentre os voláteis de abacaxi identificados destacam-se os ésteres em maior parte, e também álcoois, aldeídos, hidrocarbonetos (incluindo monoterpenos) e ésteres sulfurados.

Alguns compostos identificados em amostras secas não puderam ser detectados em amostras frescas devido à elevada umidade do abacaxi fresco e, conseqüentemente, suas baixas concentrações. É o caso do furaneol (pico 14 na Tabela 12) e 2-metil-butanoato de etila (pico 51 na Tabela 12), sabe-se da presença desses compostos em abacaxi fresco devido à citação na literatura (TOKIMOTO et al., 2005).

Acredita-se que alguns compostos, que foram detectados nas amostras secas e não o foram nas frescas, podem ser provenientes de reações ocorridas durante o processo de secagem. Isto porque não há menção de sua presença em abacaxi fresco em nenhum trabalho publicado. É o caso, por exemplo, do furfural (pico 3 na Tabela 12) e do fenilacetaldéido (pico 6 na Tabela 12), que foram encontrados em todas as amostras de abacaxi seco, mas em nenhuma amostra de abacaxi fresco. De acordo com Mottram (1994), o furfural é um composto derivado da fragmentação simples de açúcar, proveniente das reações de Maillard, assim como os aldeídos, que são provenientes da degradação de aminoácidos.

Takeoka et al. (1988) identificaram e caracterizaram o odor dos compostos que se destacam pela grande contribuição no aroma total do abacaxi. Dentre os compostos identificados no presente trabalho e apresentados na Tabela 12, são significativos 2-metil-butanoato de metila, pico 46 na Tabela 12, (pungente, aroma de fruta), 2-metil-butanoato de etila, pico 51, (maçã), acetato de etila, pico 42, (solvente, abacaxi), hexanoato de etila, pico 59, (aroma forte de fruta, com notas de abacaxi e banana). E, segundo Tokimoto et al. (2005), furaneol (aroma doce, abacaxi, caramelo) e 1,3-cis,5-trans-Undecatrieno (abacaxi fresco) possuem elevada contribuição no aroma de abacaxi. Estes últimos estão apresentados na Tabela 12 como picos 14 e 31, respectivamente.

Uma propriedade característica do espectro de abacaxi é a presença de ésteres ácidos hidróxidos e seus correspondentes ésteres ácidos acetoxi (ENGEL,

1990). Estes tipos de compostos foram identificados no presente trabalho, podendo ser observados na Tabela 12, pela presença de 3-hidroxihexanoato de metila (pico 65) e seu correspondente 3-acetoxihexanoato de metila (pico 78) e, também, pelo 3-hidroxihexanoato de etila (pico 72) e 3-acetoxihexanoato de etila (pico 83).

Um componente essencial ao aroma de abacaxi é o 2,5-dimetil-4-hidroxi-(2H)-3-furanona (furaneol). Seu odor muda fortemente de caramelo em altas concentrações ao suave aroma de frutas, remanescente de morango e abacaxi (RE et al., 1973). Sua instabilidade foi reportada por Pickenhagen et al. (1981), ao observar a perda de mais de 50% de sua quantidade durante o armazenamento de abacaxi por 10 dias a 22°C. Nas análises realizadas durante o presente trabalho, furaneol não pôde ser detectado em todas as amostras devido à baixa concentração. O metil éster biogeneticamente relacionado, 2,5-dimetil-4-metoxi-(2H)-3-furanona (mesifurano), é bem mais estável, tem um limiar de odor mais elevado e é descrito como tendo aroma de cereja (HUNTER et al., 1974). Mesifurano foi identificado em todas as amostras de abacaxi e está apresentado na Tabela 12 como pico 25.

Berger et al. (1983) separaram voláteis de abacaxi em coluna de sílica gel, obtendo frações de diferentes polaridades, sendo que a fração apolar constituída por alguns hidrocarbonetos sesquiterpenos exibiu aroma balsâmico e de frutas. No presente trabalho, essa fração apolar, constituída por α -copaeno, D-germacreno, α -muuroleno e δ -cadineno foi identificada, como mostra a Tabela 12 com os compostos enumerados por picos 33, 37, 39 e 40, respectivamente.

O maior impacto na característica do aroma, contudo, tem sido atribuído a alguns hidrocarbonetos insaturados. A aplicação da técnica de cromatografia olfatométrica (CHRISTOPH; DRAWERT, 1985) mostrou que esses compostos possuem propriedades únicas de odor. Tokimoto et al. (2005), utilizando técnica de SIDA (*Stable Isotope Dillution Assay*), identificou, quantificou e determinou odor de abacaxi fresco para 1,3-cis,5-trans-Undecatrieno, também identificado neste trabalho e apresentado na Tabela 12 como pico 31.

Os compostos 1,3-cis,5-trans-Undecatrieno (pico 31) e 1,3-trans,5-trans,8-cis-Undecatetraeno (pico 32) possuem o mais baixo limiar de detecção em ar reportado para hidrocarbonetos (GEMERT; NETTENBREIJER, 1977). Apesar de suas baixas concentrações, esses compostos podem contribuir para a impressão global de aroma de abacaxi. Foi notado que suas concentrações diminuem após algumas horas sem a inibição de enzimas. A instabilidade desses constituintes deve ser a causa para a perda pronunciada de aroma durante processamento de abacaxi e para a dificuldade de se criar uma mistura de aroma que apresente característica de abacaxi fresco.

Observa-se na Tabela 12 a presença de alguns ésteres sulfurados na composição volátil do abacaxi, como 3-metiltiopropanoato de metila (pico 63) e 3-metiltiopropanoato de etila (69). Segundo Takeoka et al. (1991), esses são os constituintes majoritários encontrados em abacaxi fresco. A presença desses ésteres sulfurados pode ser explicada pela reação de Stickland, a qual envolve uma metionina e um aminoácido, formando, então, 3-metiltiopropanoato de metila e 3-metiltiopropanoato de etila.

4.2.3 Retenção por composto

Para a quantificação da retenção de voláteis de cada composto foi calculada a Área Relativa por Composto (ARC), que é definida como a área do pico de cada composto por grama de sólido seco da amostra sobre a área total da amostra fresca por grama de sólido seco da amostra fresca.

As figuras a seguir mostram as áreas relativas por componente (ARC) dos compostos identificados para amostras frescas e secas em diferentes condições de secagem. Os compostos identificados estão listados nas Tabelas apresentadas no Apêndice B.

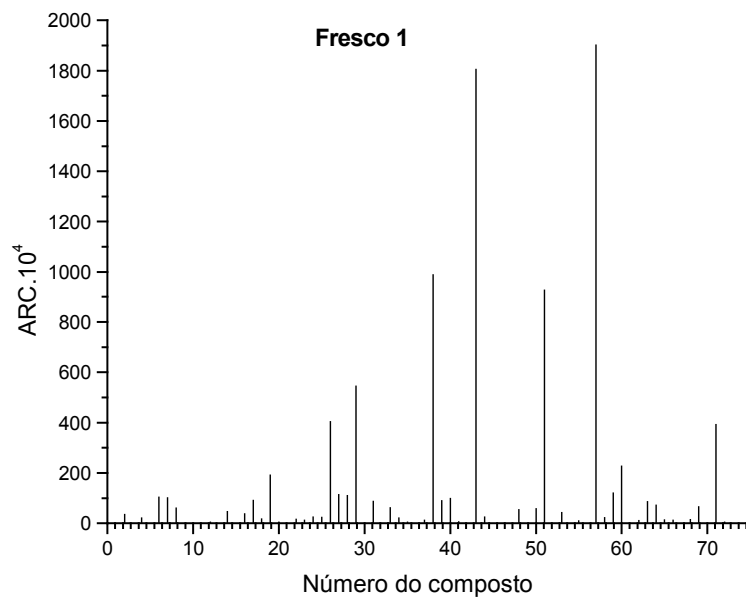


Figura 17. Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi fresco 1.

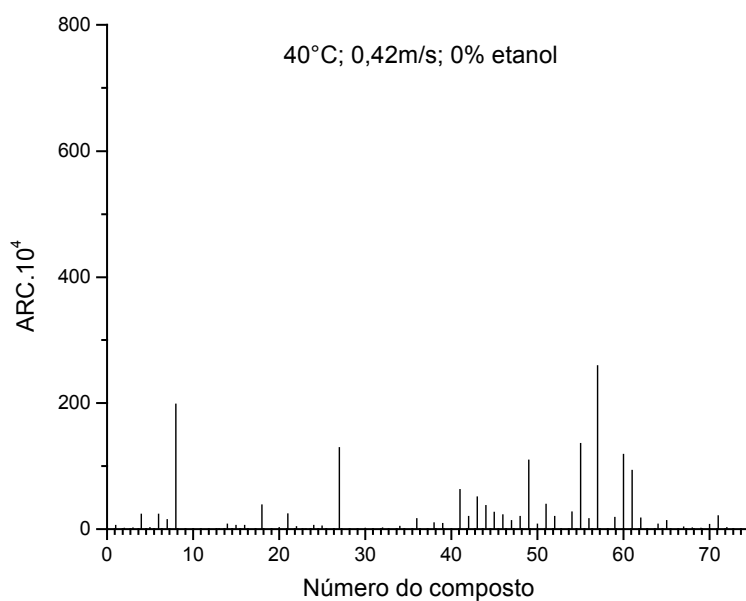


Figura 18. Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 40°C; 0,42 m/s em atmosfera normal.

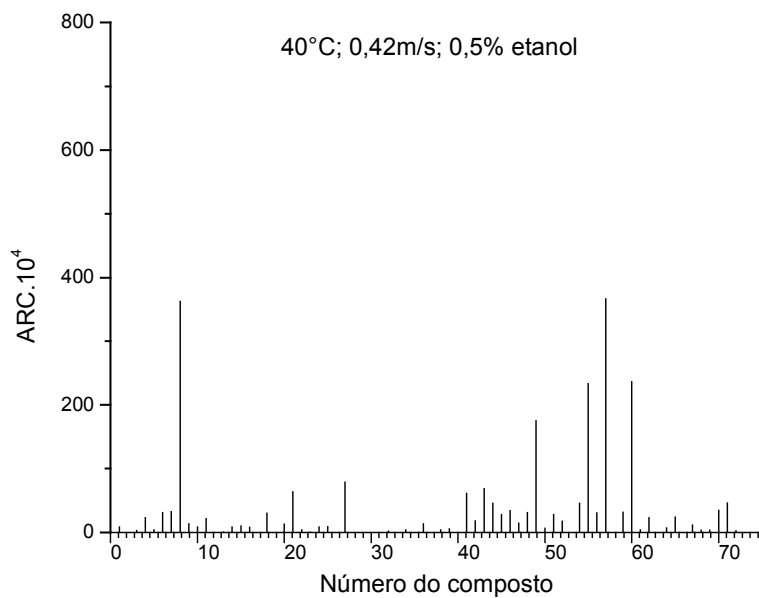


Figura 19. Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 40°C; 0,42 m/s em atmosfera modificada.

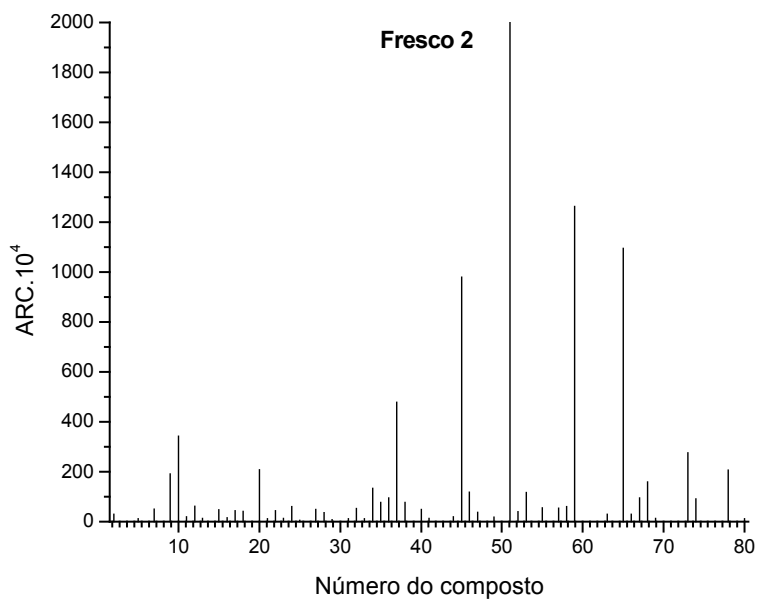


Figura 20. Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi fresco 2.

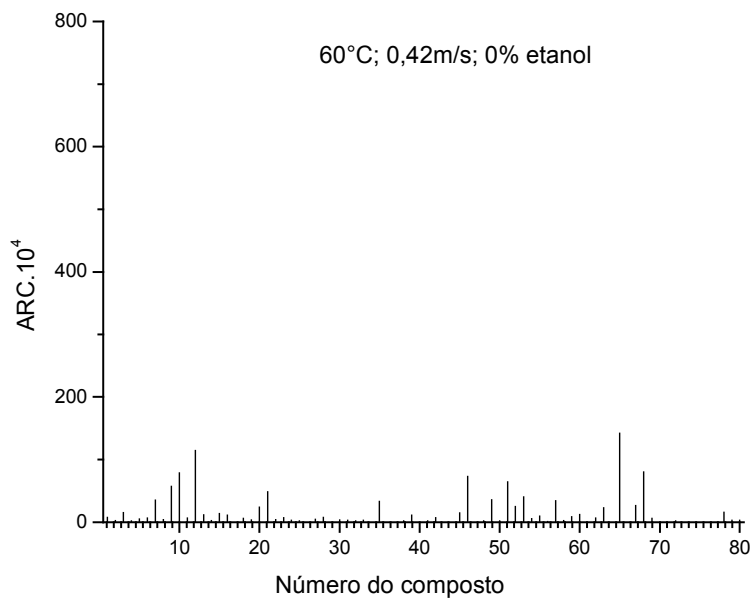


Figura 21. Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 60°C; 0,42 m/s em atmosfera normal.

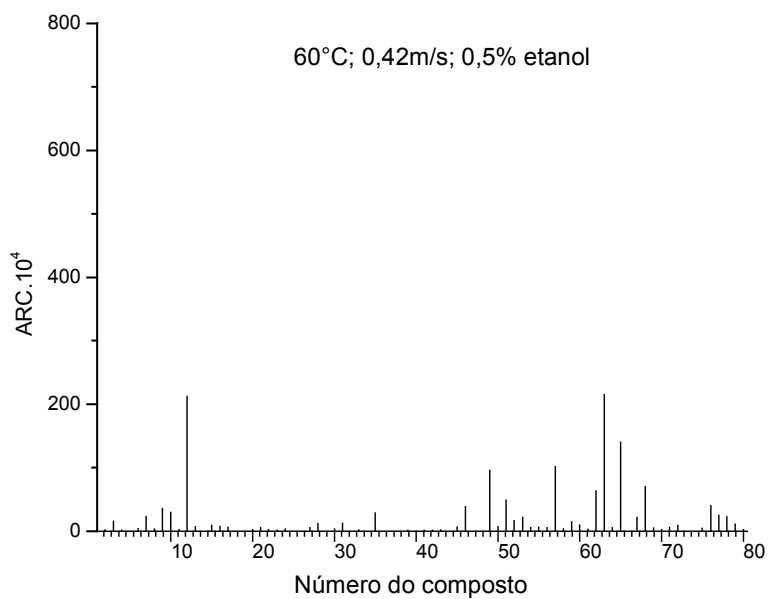


Figura 22. Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 60°C; 0,42 m/s em atmosfera modificada.

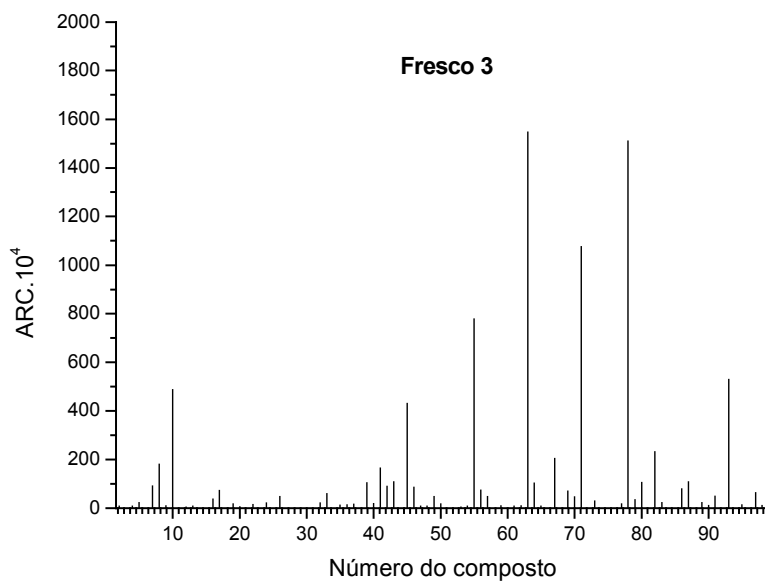


Figura 23. Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi fresco 3.

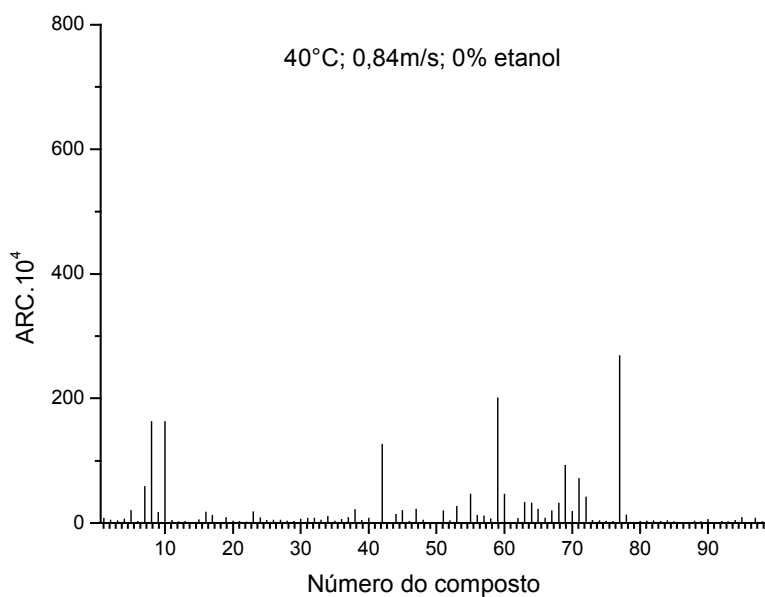


Figura 24. Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 40°C; 0,84 m/s em atmosfera normal.

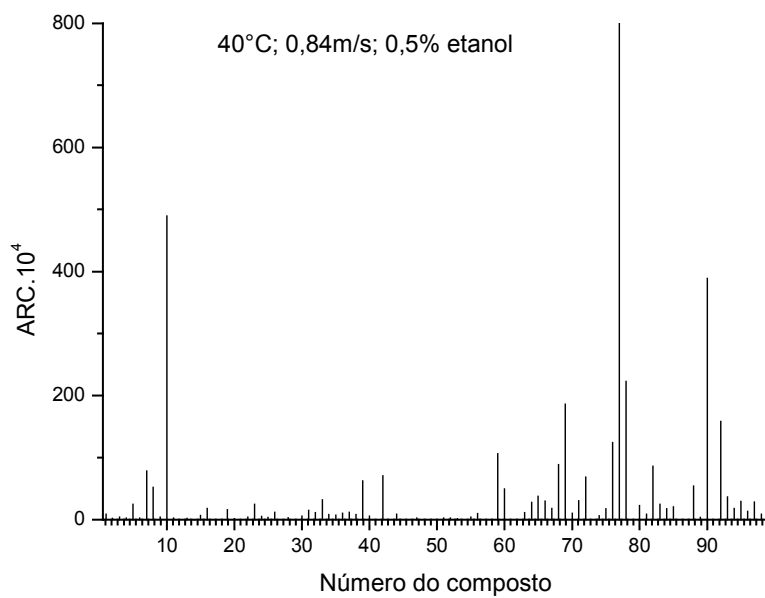


Figura 25. Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 40°C; 0,84 m/s em atmosfera modificada.

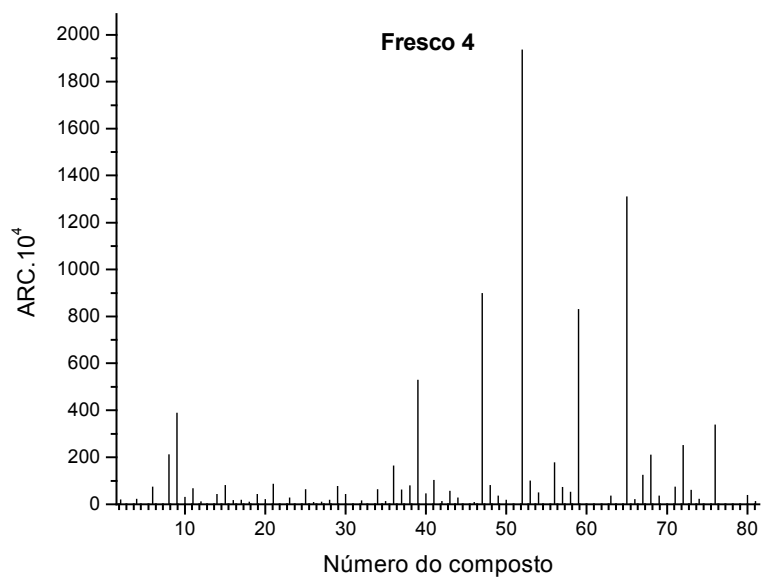


Figura 26. Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi fresco 4.

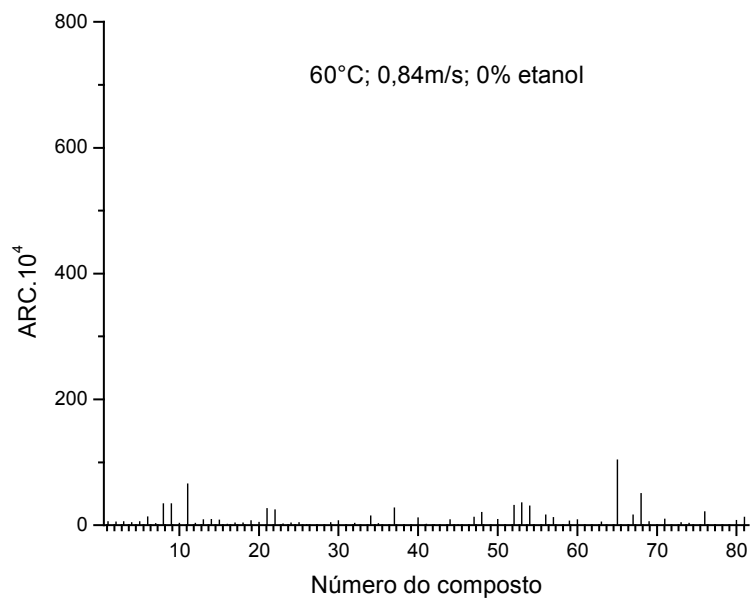


Figura 27. Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 60°C; 0,84 m/s em atmosfera normal.

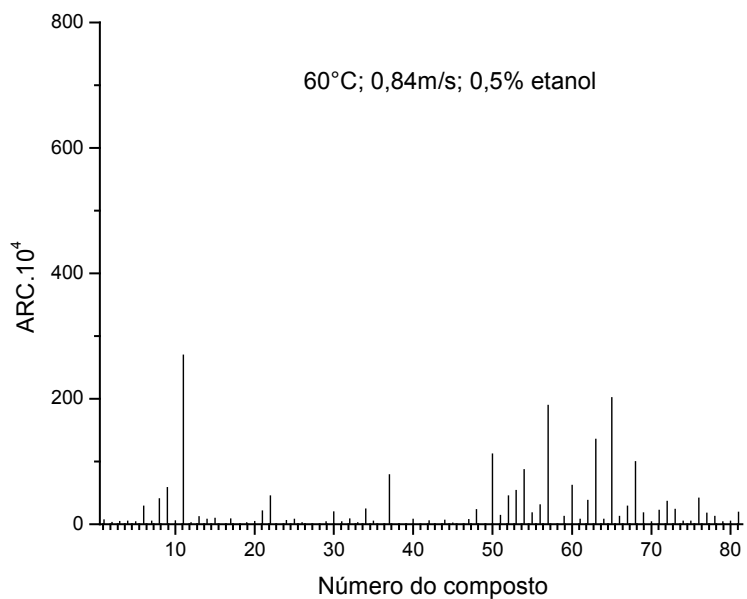


Figura 28. Áreas relativas para compostos identificados em amostra de abacaxi seco a 60°C; 0,84 m/s em atmosfera modificada.

As Figuras 17 a 28 anteriormente apresentadas mostram que a maior retenção de compostos foi observada para a secagem realizada a 40°C, 0,84m/s em atmosfera modificada, como já mostrado no item 4.2.1 através da análise da retenção global.

Observa-se que a grande maioria dos compostos é perdida durante a secagem, pois as áreas relativas nas amostras secas são bem menores do que nas frescas. A teoria de difusão seletiva descrita por Coumans (1994) pode ser observada comparando-se as Figuras 24 e 25, que mostram as áreas relativas para os compostos das amostras secas a 0,84m/s e 40°C em atmosfera normal e modificada, respectivamente. Para essas condições, percebe-se que a secagem em atmosfera modificada promoveu maior retenção dos compostos menos voláteis, os últimos compostos ilustrados na Figura 25, enquanto os compostos mais voláteis foram perdidos.

A fim de comparar o comportamento de determinados compostos que foram detectados em todas as amostras e que são representativos de aroma de abacaxi, foram obtidas as áreas relativas de acetato de etila e hexanoato de etila, apresentadas nas Figuras 29 e 30. A 40°C em atmosfera normal foram obtidas maiores proporções de ambos compostos em relação à atmosfera modificada. Já a 60°C e 0,84m/s, foi observada uma maior proporção tanto de acetato de etila quanto de hexanoato de etila para os experimentos realizados em atmosfera modificada.

As Figuras 29 e 30 mostram que, há maior proporção dos compostos para as amostras secas a temperaturas mais baixas. Femenia et al. (2007) determinaram o grau de esterificação (porcentagem total de ácidos urônicos que foram esterificados) de amostras de abacaxi fresco e desidratados a 40, 60 e 80°C. Foi verificado que amostras secas a temperatura mais baixa apresentaram grau de esterificação semelhante às amostras frescas, enquanto as amostras secas a temperaturas de 60 e 80°C apresentavam graus de esterificação mais baixos.

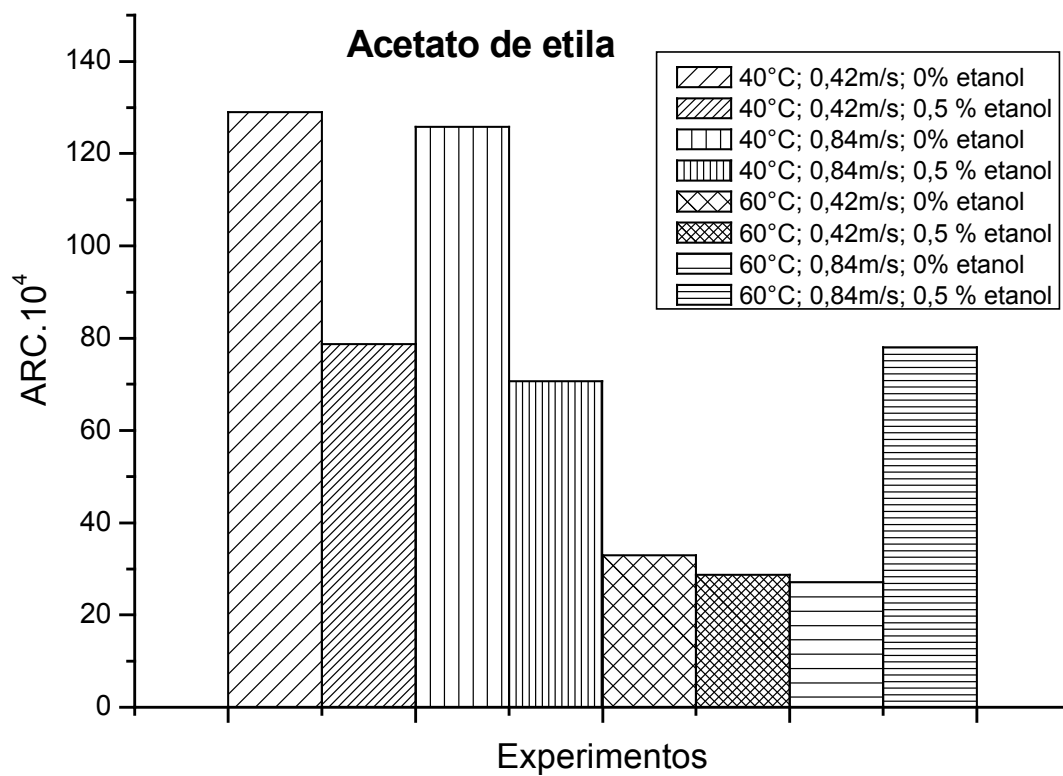


Figura 29. Áreas relativas de acetato de etila em amostras de abacaxi secas em diferentes condições.

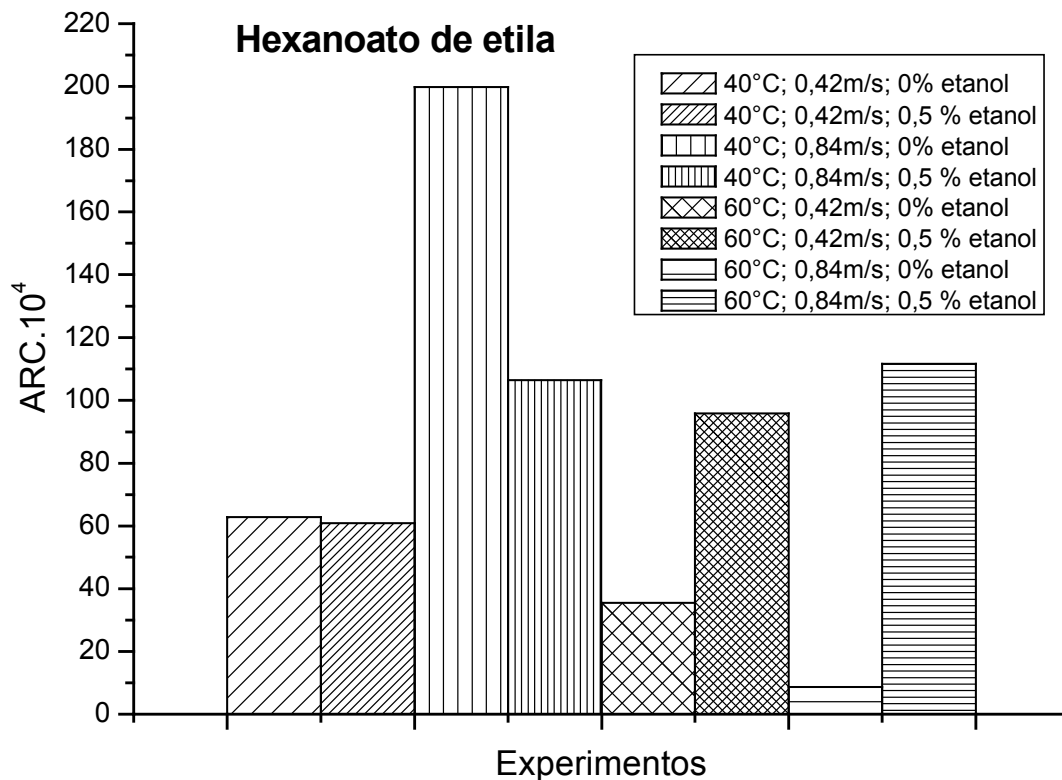


Figura 30. Áreas relativas de hexanoato de etila em amostras de abacaxi secas em diferentes condições.

Os compostos furfural e fenilacetaldéido, provavelmente formados durante a secagem tanto em atmosfera normal quanto em atmosfera modificada, tiveram suas áreas relativas representadas nas Figuras 31 e 32 para as diferentes condições de secagem. Observa-se que os experimentos ocorridos à temperatura de 60°C propiciaram maior formação desses compostos. Segundo Mottram (1994), as reações de Maillard são favorecidas com o aumento da temperatura, assim como o escurecimento da amostra, que está estreitamente relacionado com o cozimento, favorecendo, assim, a formação de furfural.

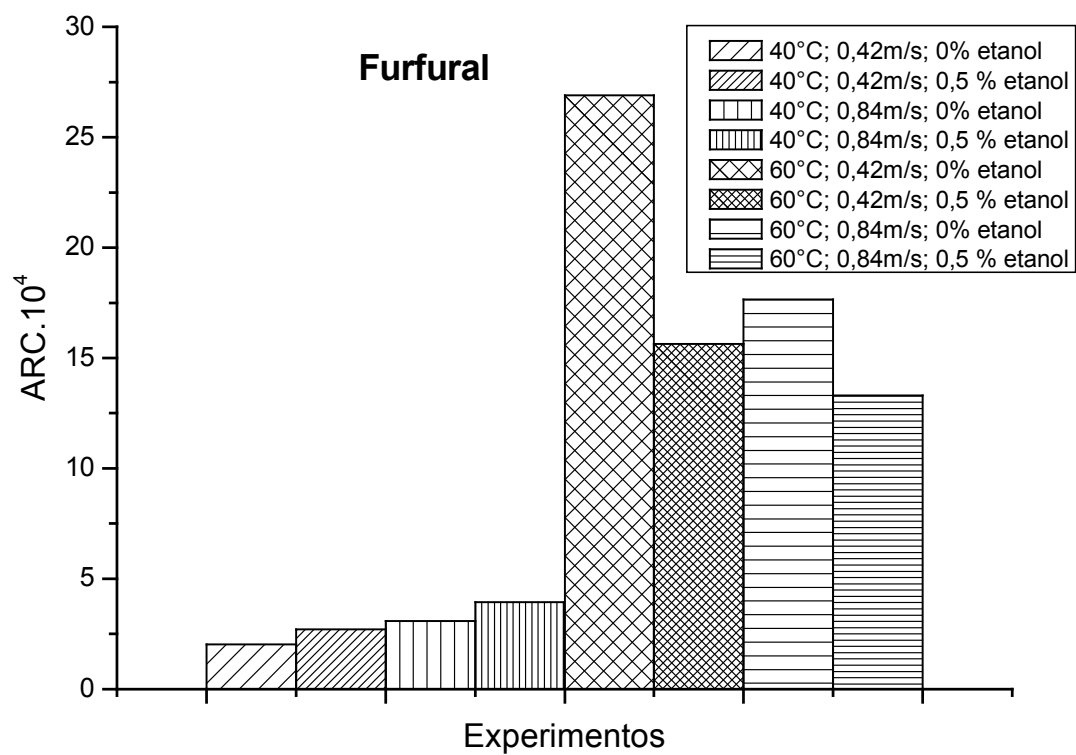


Figura 31. Áreas relativas de furfural em amostras de abacaxi secas em diferentes condições.

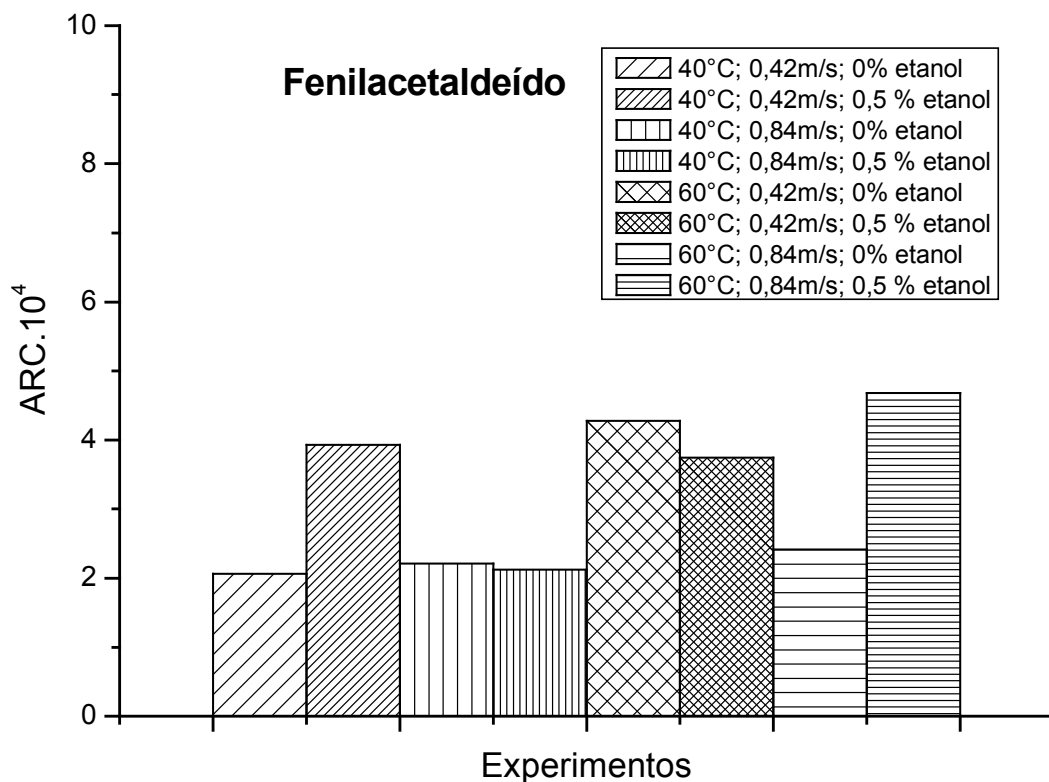


Figura 32. Áreas relativas de fenilacetaldéido em amostras de abacaxi secas em diferentes condições.

4.3 Cinética de liberação de voláteis

Tendo em vista que os experimentos de secagem a 40°C e 0,84m/s propiciaram maior retenção de voláteis, a variação da composição volátil de abacaxi durante a secagem nestas condições foi examinada tanto em atmosfera normal, como em modificada. Experimentos de secagem foram realizados por 1, 4, 15 e 25 horas, e a composição volátil analisada de acordo com os procedimentos de extração e identificação descritos no item 3.3.

As Figuras 33 e 34 mostram as mudanças no conteúdo volátil total expresso como área relativa total.

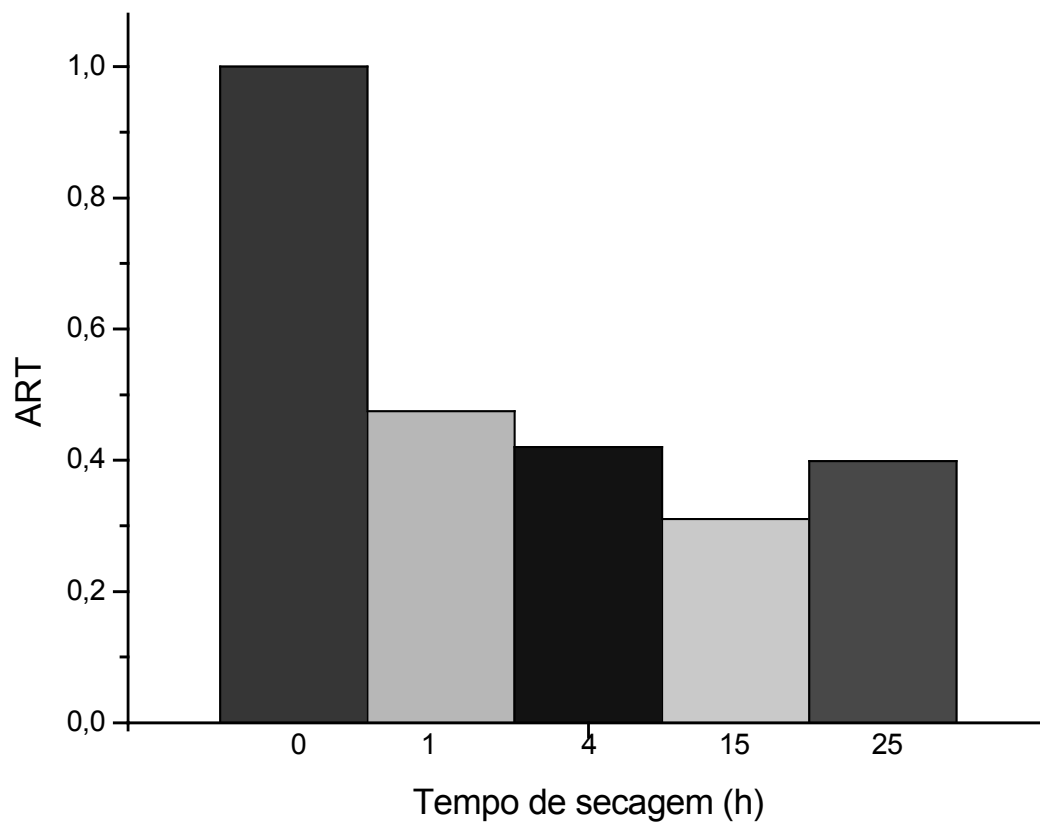


Figura 33. Área relativa total (ART) de abacaxi versus tempo de secagem a 0,84m/s, 40°C em atmosfera normal.

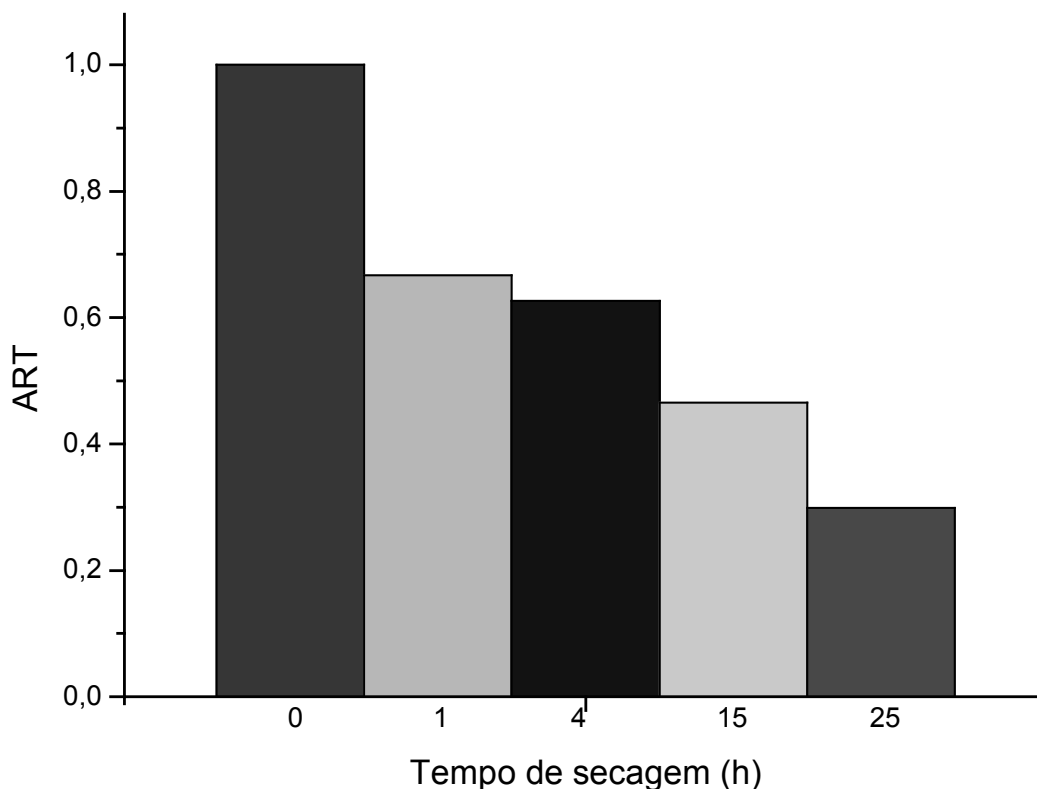


Figura 34. Área relativa total (ART) de abacaxi versus tempo de secagem a 0,84m/s, 40°C em atmosfera modificada.

A Figura 33 mostra que a secagem realizada em atmosfera normal tem a maior perda de voláteis total durante a primeira hora de secagem. Em atmosfera modificada (Figura 34), observa-se uma perda menor durante a primeira hora, e perda gradativa nas horas subseqüentes. De acordo com Coumans et al. (1994), um dos fatores que leva à retenção de voláteis em *spray drying* é a rápida diminuição da concentração de água na superfície da amostra. Logo, a maior retenção de voláteis durante a primeira hora de secagem em atmosfera modificada poderia ser explicada pela maior taxa de secagem, como visto no item 4.1.

Os compostos formados durante a secagem, furfural e fenilacetaldéido foram identificados nas amostras secas em atmosfera normal e modificada nos experimentos de secagem realizados por 15 horas ou mais, conforme ilustrado nas Figuras 35 e 36 abaixo.

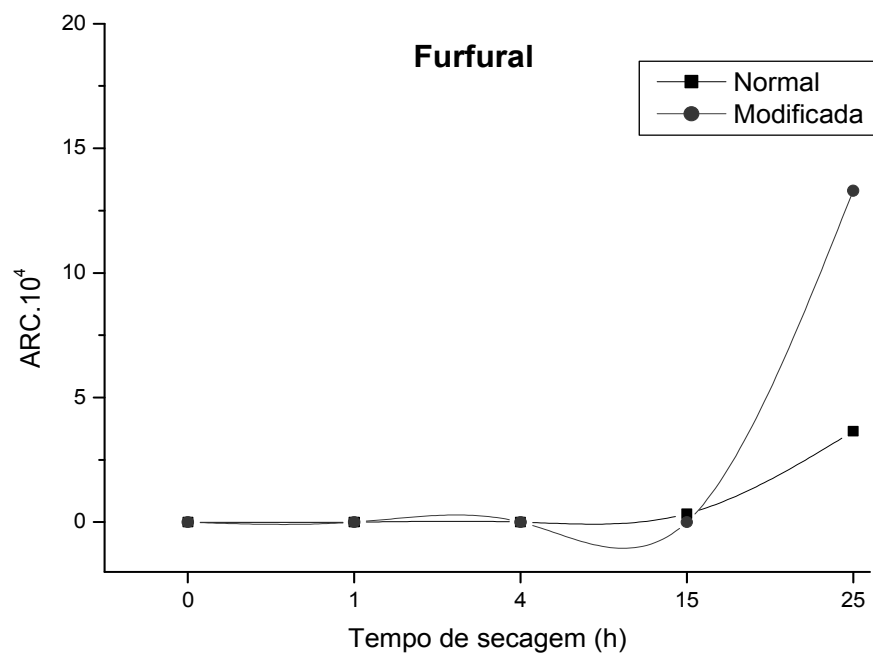


Figura 35. Variação da área de furfural em amostras de abacaxi durante secagem a 40°C, 0,84m/s, em atmosfera normal e modificada.

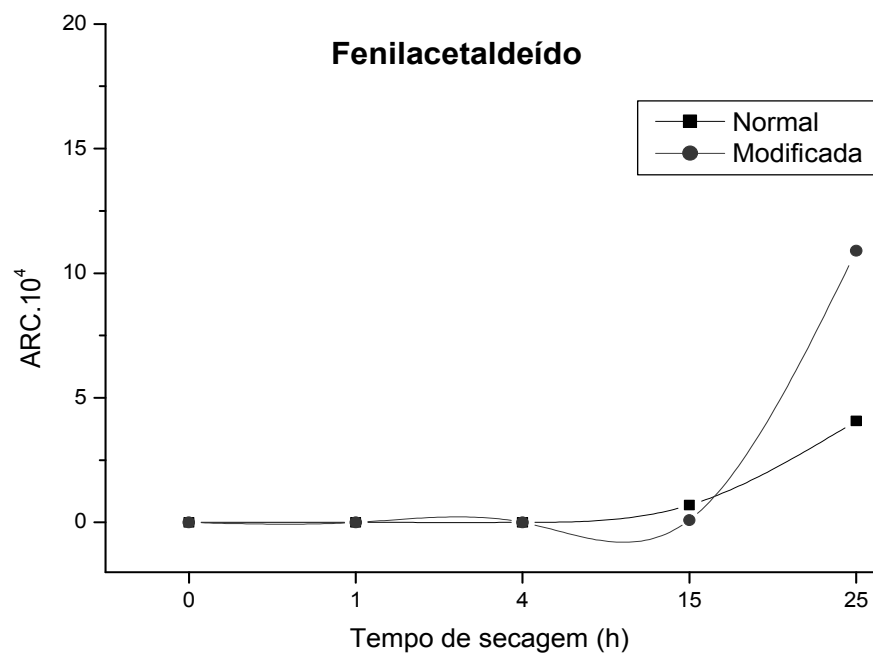


Figura 36. Variação da área de fenilacetaldéido em amostras de abacaxi durante secagem a 40°C, 0,84m/s, em atmosfera normal e modificada.

A cinética de liberação de voláteis foi realizada para alguns compostos importantes ao aroma de abacaxi, como o acetato de etila e hexanoato de etila. A Figura 37 abaixo mostra a cinética do acetato de etila durante a secagem de abacaxi a 40°C, 0,84m/s em atmosfera normal e modificada.

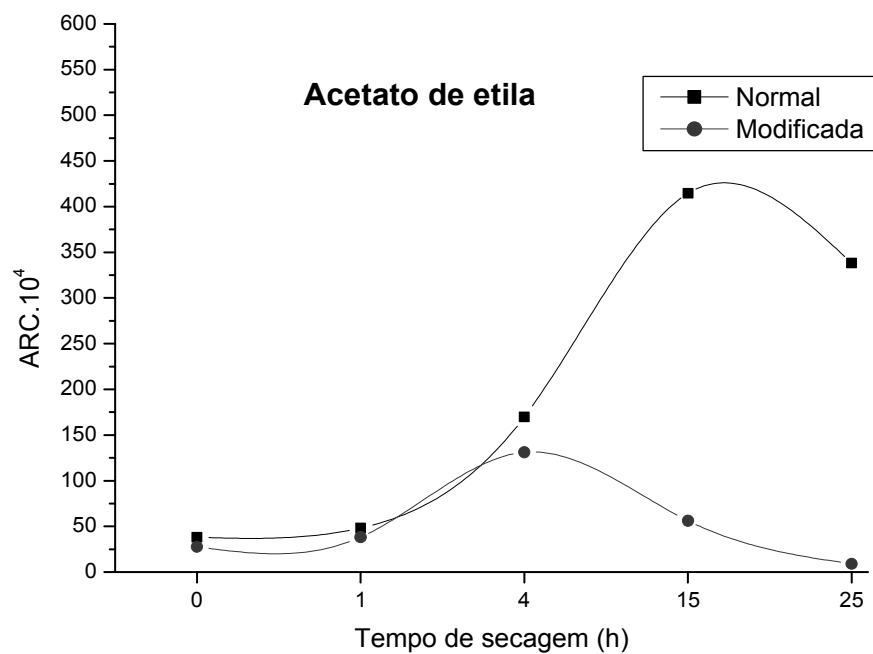


Figura 37. Variação área de acetato de etila em amostras de abacaxi durante secagem a 40°C, 0,84m/s, em atmosfera normal e modificada.

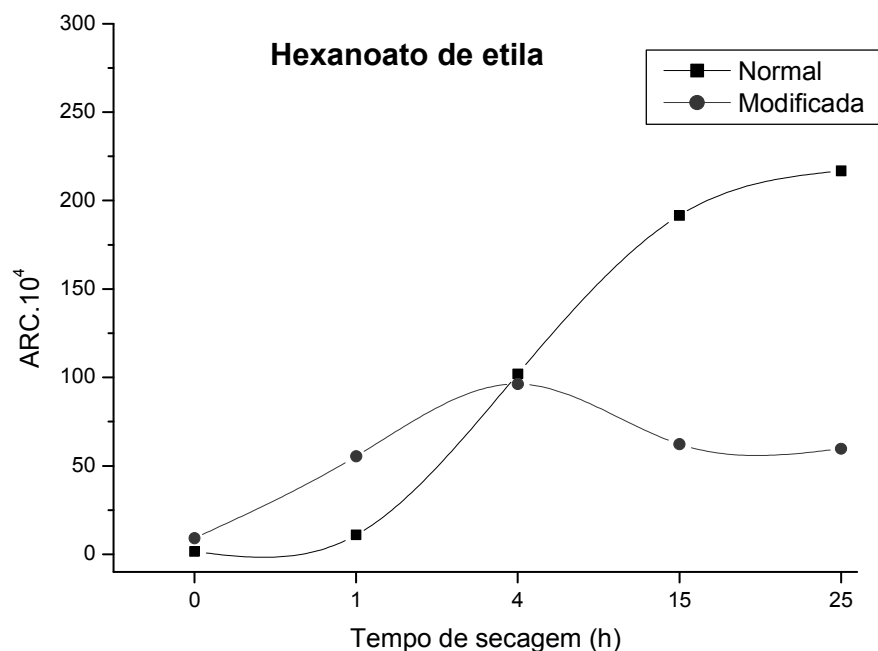


Figura 38. Variação da área de Hexanoato de etila em amostras de abacaxi durante secagem a 40°C, 0,84m/s, em atmosfera normal e modificada.

Analisando as Figuras 37 e 38, observa-se que, em atmosfera normal, houve um aumento significativo na proporção de acetato de etila, assim como de hexanoato de etila ao longo do tempo. Porém, em atmosfera modificada esse aumento não foi tão acentuado. Comparando as Figuras 37 e 38 com as Figuras 29 e 30, observa-se o mesmo comportamento ao final dos experimentos de cinética, pois se observa, tanto para acetato de etila, como para hexanoato de etila, uma maior quantidade dos compostos nas amostras secas em atmosfera normal.

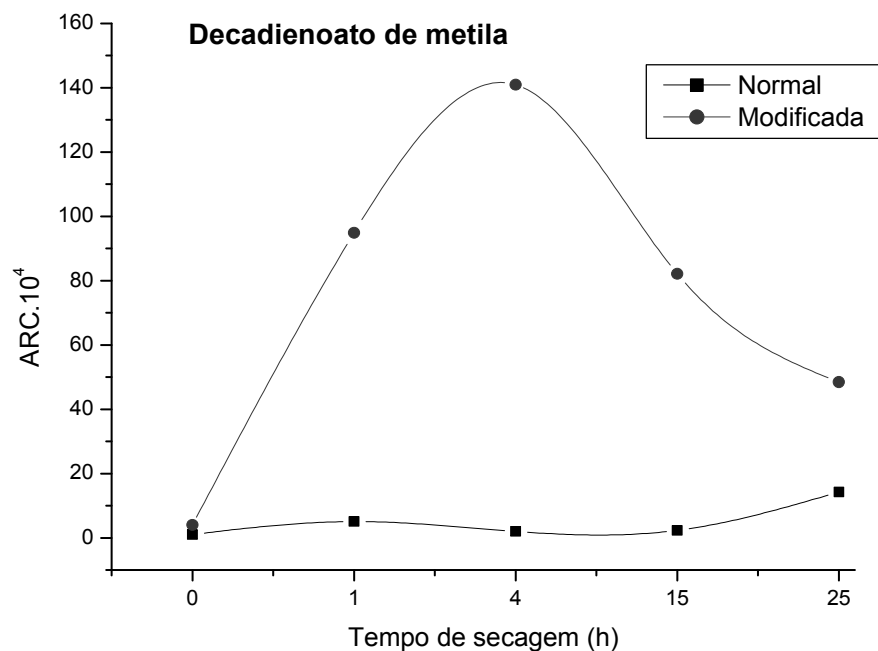


Figura 39. Variação da área de decadienoato de metila em amostras de abacaxi durante secagem a 40°C, 0,84m/s, em atmosfera normal e modificada.

Em atmosfera modificada, observa-se o aumento da proporção de decadienoato de metila, conforme ilustrado na Figura 39. Nos experimentos realizados sob atmosfera modificada, pode ter ocorrido a deposição de etanol sobre a amostra, formando uma camada de etanol, promovendo maior liberação dos compostos com pouca afinidade com etanol e retendo compostos miscíveis em etanol.

4.4 Composição volátil de abacaxi durante a maturação

A composição volátil do abacaxi em diferentes estágios de maturação foi estudada, conforme descrito no item 3.6. A Tabela 13 mostra as principais características do abacaxi determinadas nesta etapa.

Tabela 13. Características de abacaxi *Smooth Cayenne* armazenado em condições controladas (25-30°C e 60-70% UR)

Amostra	Dias após colheita	Cor externa da casca	Sólidos solúveis (°Brix)
1	4	Verde	7,0
2	6	0,75 verde - 0,25 amarelo	9,5
3	8	0,75 verde - 0,25 amarelo	9,5
4	11	0,5 verde - 0,5 amarelo	8,0
5	13	0,5 verde - 0,5 amarelo	9,5
6	15	0,8 amarelo - 0,2 laranja	9,5
7	20	0,7 laranja - 0,3 amarelo	10,0

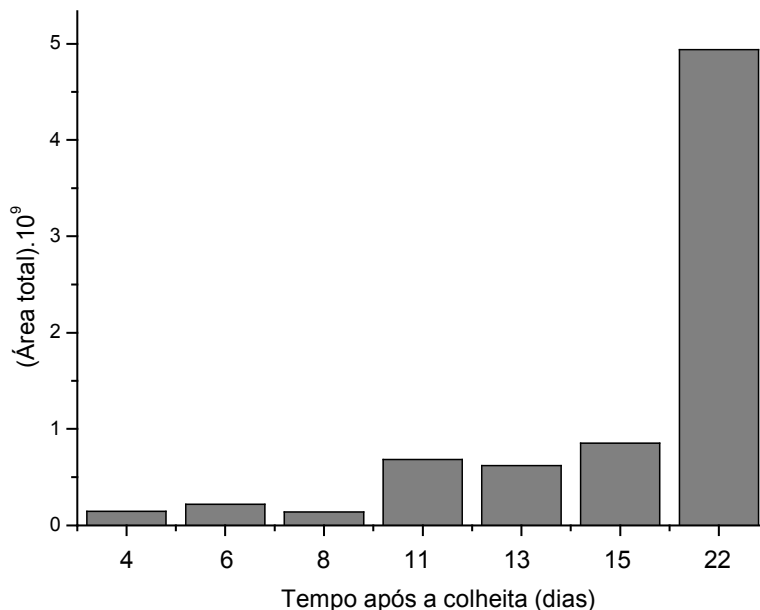


Figura 40. Variação da composição volátil de abacaxi ao longo de sua maturação.

A Figura 40 mostra que houve um grande aumento na composição volátil do abacaxi ao longo da maturação, o que já é esperado devido à formação de componentes do aroma. As figuras a seguir mostram os cromatogramas do abacaxi totalmente verde (Figura 41) e totalmente maduro (Figura 42). Para a amostra de abacaxi 100% verde observa-se a presença de poucos voláteis, sendo o hexanoato de metila (tempo de retenção igual a 8,501 minutos) o mais abundante (36,70%), seguido por 3-(metiltio)-propanoato de metila (11,44%). Já o cromatograma da amostra 7, (70% da casca laranja), apresentou maior quantidade de voláteis, como se observa na Figura 42, sendo o hexanoato de metila (26,94%) mais abundante, seguido por 3-(metiltio)-propanoato de metila (12,80%), octanoato de metila (11,65%) e octanoato de etila (11,13%).

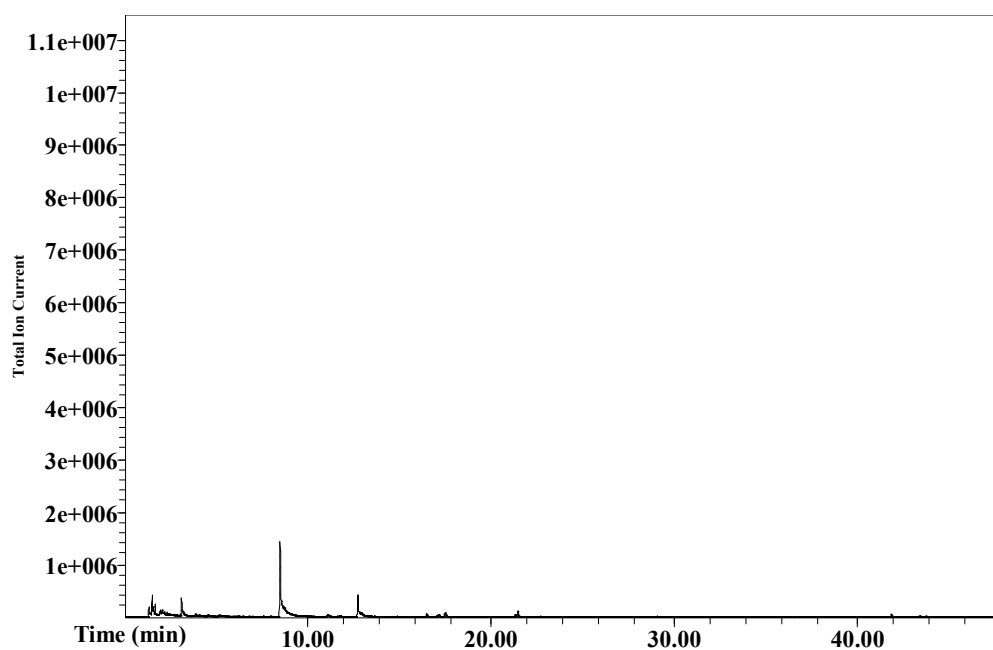


Figura 41. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi totalmente verde.

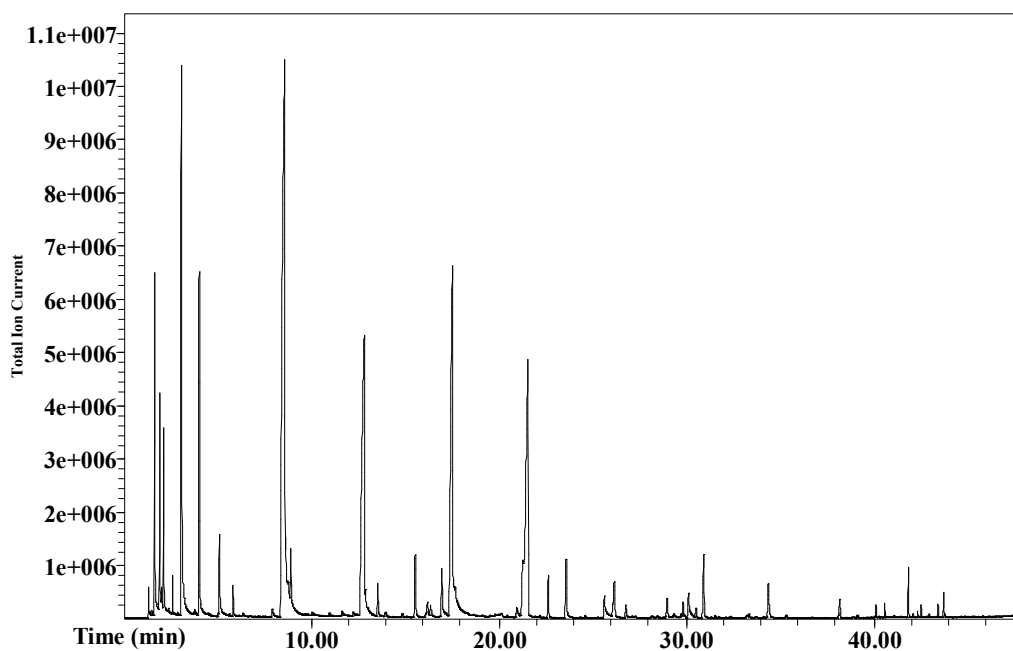


Figura 42. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi totalmente maduro.

Para melhor visualização da formação dos compostos, as áreas de alguns compostos importantes para o aroma de abacaxi estão mostradas nas figuras a seguir.

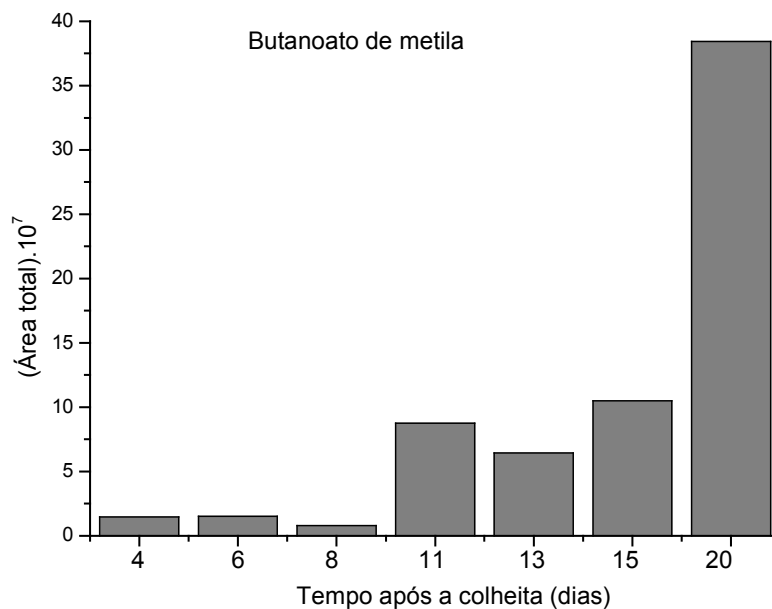


Figura 43. Variação da área do pico de butanoato de metila durante a maturação de abacaxi.

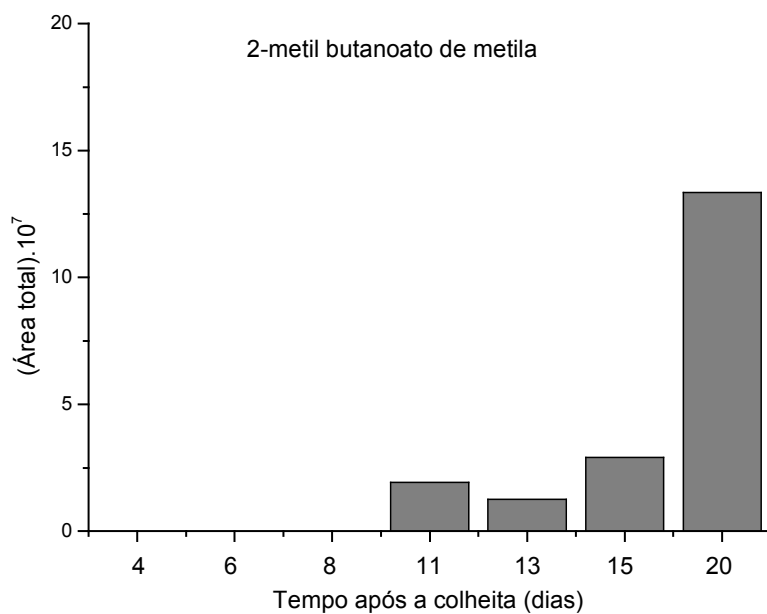


Figura 44. Variação da área do pico de 2-metilbutanoato de metila durante a maturação de abacaxi.

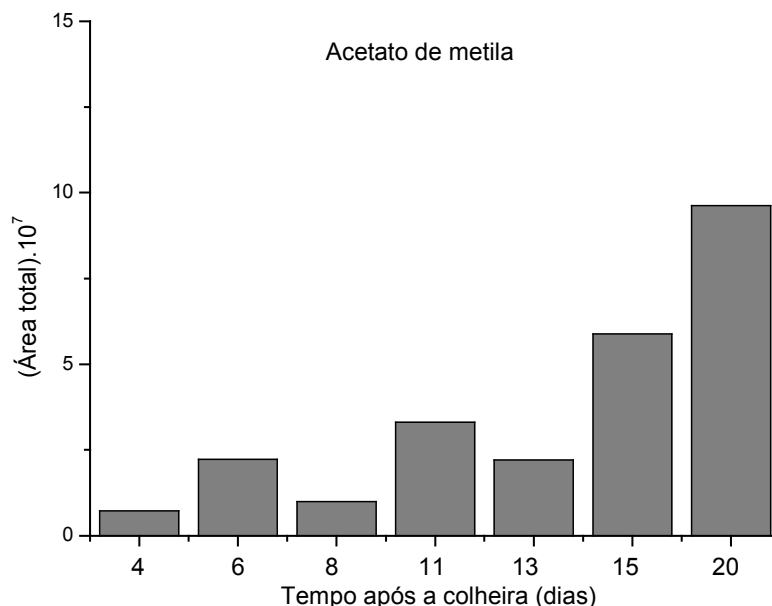


Figura 45. Variação da área do pico de Acetato de metila durante a maturação de abacaxi.

As figuras anteriores mostram que houve formação de muitos compostos durante o amadurecimento, em especial ésteres. Durante o amadurecimento de melão, Shalit et al. (2001) determinaram a atividade de acetil coenzima A, que é a enzima que catalisa a formação de ésteres a partir da acetilação de álcoois. Foi demonstrado que sua atividade aumenta ao longo da maturação, e que está ligada com o aumento da concentração de sólidos solúveis. Os ésteres sulfurados, quase não presentes na amostra verde, aparecem em grande quantidade nas amostras maduras. De acordo com Ardö (2006), tioésteres são formados a partir de catabolismo de aminoácidos.

Ao longo do amadurecimento, foi observada uma gradativa mudança de cor da casca, inicialmente totalmente verde até 70% em predominância laranja. Essa mudança de cor foi acompanhada por um aumento na concentração de sólidos solúveis juntamente com aumento da composição volátil. O estudo mostra que o grau de maturação que apresenta composição volátil mais rica é o correspondente à amostra 7, com 70% da casca na cor laranja e 30% amarela. Além disso, foi o grau onde se observou maior concentração de sólidos solúveis.

5 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

A metodologia de SPME acoplado a cromatógrafo a gás mostrou-se eficiente para a extração e identificação de compostos voláteis de abacaxi fresco e desidratado.

A composição volátil de abacaxi desidratado sob diferentes condições de temperatura e velocidade em atmosfera normal e modificada foi estudada, verificando-se perda total de alguns compostos e formação de outros. Foram realizados experimentos de secagem a 40 e 60°C, velocidade do ar a 0,42 e 0,84m/s em atmosfera normal e modificada com etanol 0,5% (v/v). Foi visto que os experimentos em atmosfera modificada propiciaram maior retenção global de compostos voláteis e que a melhor condição para a retenção de voláteis foi a 40°C a 0,84m/s em atmosfera modificada.

A cinética de liberação de voláteis durante a secagem sob atmosfera normal e modificada foi realizada a temperatura de 40°C e 0,84m/s. Em atmosfera normal, foi observado que a maior perda de voláteis ocorreu durante a primeira hora de secagem. Posteriormente, a rápida diminuição da concentração de água na superfície deixou a interface praticamente impermeável aos voláteis. Em atmosfera modificada, observou-se uma perda de voláteis mais gradativa ao longo da secagem, comparando-se com atmosfera normal.

No trabalho realizado estudou-se a composição volátil de abacaxi *Smooth Cayenne* em diferentes graus de maturação. Abacaxi com 70% da casca na cor laranja mostrou ter composição volátil mais rica. Porém, neste estágio, o abacaxi apresenta cor escura, o que tende a ser intensificado após a secagem. Logo, apesar da rica composição volátil, este estágio não é o mais apropriado para a realização de experimentos de secagem.

Para a continuação do estudo da retenção de voláteis sob atmosfera modificada, sugere-se que as concentrações dos voláteis retidos na amostra desidratada sob atmosfera modificada sejam determinadas, para que seus coeficientes de difusividade possam ser calculados. Também devem ser verificadas as interações de compostos com o etanol. Continuando o estudo da

influência do etanol na secagem e retenção de voláteis, sugere-se um pré-tratamento do abacaxi com pinceladas de etanol na superfície da amostra. Sugere-se, também, determinar a contribuição dos compostos formados durante a secagem e dos remanescentes ao aroma de abacaxi seco, por meio de análise sensorial por cromatografia olfatométrica dessas amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R. P. **Identifications of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy**. Carol Stream: Allured Publishing, 1995.

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, n 19, p. 2145 – 2148, 1990.

AUGUSTO, F.; VALENTE, A. L. P.; TADA, E. S.; RIVELLINO, S. R. Screening of Brazilian fruit aromas using solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 873, p. 117-127, 2000.

AUGUSTO, F.; VALENTE, A. L. P. Applications of solid-phase microextraction to chemical analysis of live biological samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 6 & 7, p. 428-438, 2002.

AUGUSTO, F.; LOPES, A. L.; ZINI, C. A. Sampling and sample preparation for analysis of aromas and fragrances. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 3, p. 160-169, 2003.

BERGER, R.G., DRAWERT, F., KOLLMANNBERGER, H., NITZ, S. Sesquiterpene hydrocarbons in pineapple fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.31, p.1237-1239. 1983.

BERGER, R.G., DRAWERT, F., KOLLMANNBERGER, H., NITZ, S. Novel volatiles in pineapple fruit and their sensory properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.33, p.232-235. 1985.

BICCHI, C.; DRIGO, S.; RUBIOLO, P. Influence of fibre coating in headspace solid-phase microextraction–gas chromatographic analysis of aromatic and medicinal plants. **Journal of Chromatography A**, v. 892, p. 469 - 485, 2000.

BOUDHRIOUA, N.; GIAMPAOLI, P.; BONAZZI, C. Changes in aromatic components of banana during ripening and air-drying. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technology**, v. 38, p. 263-274, 2005.

CHRISTOPH, N.; DRAWERT, F., Olfactory threshold of odor stimuli determined by gas chromatographic sniffing technique: structure-activity relationships. In: R. G. Berger, S. Nitz and P. Schreier (Editors), **Topics in Flavour Research**. Marzling: Eichhorn, p. 59-77, 1985.

COUMANS, W.J.; KERKHOF, P.J.A.M.; BRUIN, S. Theoretical and practical aspects of aroma retention in spray drying and freeze drying. **Drying Technology**, v.12, n. 1 & 2, p. 99-149, 1994.

EISERT, R.; PAWLISZYN, J. New trends in solid-phase microextraction. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 103-135, 1997.

ELSS, S.; HERTZIG, C.; HECKEL, F.; RICHLING, E.; SCHREIDER, P. Aroma profiles of pineapple fruit (*Ananas comosus* [L.] Merr) and pineapple products. **Food Science and Technology**, v. 38, p. 263-274, 2005.

ENGEL, K.E.; HEIDLAS, FIRDEN; TRESSL, ROLAND. The flavor of tropical fruits (Banana, melon, pineapple). In MORTON, I.D.; MACLEOD, A. J. **Food flavours Part C. The Flavour of Fruits**. Amsterdam: Elsevier Science Publihers B.V., p.195-219. 1990.

FEMENIA, A.; SIMAL, S.; TABERNER, G. C.; ROSSELLÓ, C. Effects of heat treatment and dehydration on pineapple (*Ananas comosus* L. Merr) cell walls. **International Journal of Food Engineering**, v. 3, n. 2, 2007.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION (FAO). FAOSTAT. **Produção Mundial de Abacaxi de 1997 a 2004**. Disponível em: <http://apps.fao.org/page/form?collection=Production.Crops.Primary&Domain=Production&servlet=1&language=ES&hostname=apps.fao.org&version=default>. Acesso em: novembro 2006.

FOUST, A. S. *et al.* **Princípios das operações unitárias**. 2ª ed., Rio de Janeiro: Editora Guanabara, p 401-409, 1982.

FRANCO, G. **Tabela de composição química dos alimentos**. 8.ed. Rio de Janeiro: Livraria Atheneu, p.230, 1989.

Van GEMERT, L. J.; NETTENBREIJER, A.H., Compilation of odour threshold values in air and water. Central Institute for Nutrition and Food Research TNO (CIVO), Zeist, 1977.

GIACOMELLI, E. J. **Expansão da abacaxicultura no Brasil**. Campinas: Fundação Cargill, 79 p, 1982.

HAWLADER, M. N. A.; PERERA, C. O.; TIAN, M. Comparison of the retention of 6-Gingerol in drying of ginger under modified atmosphere heat pump drying and other drying methods. **Drying Technology**, v.24, n. 1, p. 51-56, 2006^a.

HAWLADER, M. N. A.; PERERA, C. O.; TIAN, M. Properties of modified atmosphere heat pump dried foods. **Journal of Food Engineering**, v.74, p. 392-401, 2006^b.

HAWTHORNE, S.B.; MILLER, D.J.; PAWLISZYN J.; ARTHUR, C. L.; Solventless determination of caffeine in beverages using solid-phase microextraction with fused-silica fibers. **Journal of Chromatography A**, v. 603, n. 1 & 2, p. 185-191, 1992.

HEATH, H.B.; REINECCIUS G. **Flavor chemistry and technology**. 1ª ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1986.

HUNTER, G.L.K., BUCEK, W.A., RADFORD, T., Volatile components from canned alphonso mango. **Journal of Food Science**, v.39, p.900-903. 1974.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola/ LSPA**. Pesquisa Mensal de Previsão e Acompanhamento das Safras Agrícolas no Ano Civil, fevereiro/ 2006. Disponível em <
ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistemático_da_Producao_Agricola_%5Bmensal%5D/Fasciculo/>. Acesso em: novembro 2006.

KEEY, R. B. **Drying: principles and practice**, Oxford: Pergamon Press, 1972.

LAMIKANRA, O.; RICHARD, O. A. Storage and ultraviolet-induced tissue stress effects on fresh-cut pineapple. . **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 84, p. 1812-1816, 2004.

MALUNDO, T. M. M.; BALDWIN, E. A.; MOSHONAS, M. G.; BAKER, R. A.; SHEWFELT, R. L. Method for the rapid headspace analysis of mango (*Mangifera indica* L.) homogenate volatile constituents and factors affecting quantitative results **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 2187-2194, 1997.

MARRERO, A.; KADER, A. Optimal temperature and modified atmosphere for keeping quality of fresh cut-pineapples. **Postharvest Biology and Technology**, v.39, p. 163-168, 2006.

MARTINEZ, M. V.; WHITAKER, J. R. The biochemistry and control of enzymatic browning. **Trends in Food Science and Technology**, v.6, n.3, p. 195-200, 1995.

MATICH, A. In: PAWLISZYN, J. **Applications of solid phase microextraction**, RSC, Cambridge: RSC Publishing p. 349-350, 1999.

MAY, B. K.; PERRÉ, P. The importance of considering exchange surface area reduction to exhibit a constant drying flux period in foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, v.54, p. 271-282, 2002.

MORAIS, M. M.; SILVA, M. A. Preliminary study of pineapple aroma retention in drying with preloaded gas. In: INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM (IDS' 2004), São Paulo. **Proceedings of the 14th International Drying Symposium**, v. C. 1620-1627, 2004.

MORAIS, M. M. **Estudo da retenção de aroma de abacaxi na secagem em atmosfera normal e modificada**. Campinas, SP, 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

MORAIS, M. M.; SILVA, M. A. Drying of pineapple in modified and controlled atmosphere: aroma retention. In: INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM (IDS' 2006), Budapest. **Proceedings of the 15th International Drying Symposium**, 2006.

MOTTRAM, D. S. Flavour compounds formed during the Maillard reaction. In: PARLIAMENT, T. H.; MORELLO, M. J.; MCGORRIN, R. J. **Thermally generated flavours: Maillard, microwave and extrusion processes**. 1st ed. Washington : American Chemical Society, p. 104-126, 1994.

MUJUMDAR, A. S.; MENON, A. S. Drying of solids: principles, classifications and selection of dryers. In: Mujumdar, A. S. **Handbook of industrial drying**, Vol. 1, 2nd Ed. New York: Marcel Dekker, Inc, p. 899-920., 1995.

NICOLETI, J. F.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N. Air-drying of fresh and osmotically pre-treated pineapple slices: fixed air temperature versus fixed slice temperature drying kinetics. **Drying Technology**, v. 19, n. 9, p. 2175-2191, 2001.

NIST (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARD AND TECHNOLOGY). NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2005, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry> Acesso em de julho de 2007.

OKADA, M. et al. Secagem de sólidos. In: TRAVAGLINI D. A. coord. **Curso sobre alimentos desidratados**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, p. 1.1 - 1.37, 1979.

PAWLISZYN, J.; **Solid phase microextraction: theory and practice**; New York, Wiley-VHC; p.11, 1997.

PEDROSO M. P.; SILVA, A. B. M.; PILAU, E. J.; BIAJOLI, A. F. P; AUGUSTO F. Identification of volatile composition of raw and dehydrated pineapple (*Ananas comosus*) by conventional and dynamic HS-SPME. In: NINTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN EXTRACTION TECHNOLOGIES, Ålesund, Norway. **Proceedings of the 9th International Symposium on Advances in Extraction Technologies**, 2007.CD ROM

PERERA, C. O. Selected quality attributes of dried foods. **Drying Technology**, v. 23, p. 717-730, 2005.

PICKENHAGEN, W., VELLUZ, A., PASSERAT, J.-P, OHLOFF, G. Estimation of 2, 5-dimethyl-4-hydroxy-3-(2H)-furanone (furanol) in cultivated and wild strawberries, pineapples and mangoes. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.32, p.1132-1134. 1981.

RE, L., MAURER, B., OHLOFF, G., Ein einfacher Zugang zu 4-Hydroxy-2, 5-dimethyl-3-(2H)-furanon (Furanol), einem Aromastandteil von Ananas und Erdbeere. **Helvetica Chimica Acta**, v. 56, p.1882-1894. 1973.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**, New York: McGraw-Hill, 1977.

SANTOS, Paulo Henrique da Silva. **Extração e separação dos compostos voláteis do aroma de abacaxi (*Ananas comosus* Merr L.) fresco e seco em atmosfera normal e modificada**. Relatório, Campinas: PIBIC/CNPq, 29p, 2005.

SAPERS, G. M.; HICKS, K. B. Inhibition of enzymatic browning in fruits and vegetables. In J. J. Jen (Ed.). **Quality factors of fruits and vegetables: Chemistry and technology** Washington, DC: American Chemical Society. (Series 405, p. 29-43). 1989.

SARTORATTO, A. **Análise de constituintes voláteis de plantas aromáticas por micro-extração em fase sólida acoplada a cromatografia gasosa (SPME-GC)**. Campinas, SP, 2001. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

SCHULTZ, P.; SCHLÜNDER, E. U. Influence of additives on crust formation during drying. **Chemical Engineering and Processing**, Switzerland, v. 28, p. 133-142, 1990.

SILVA, M. A. **Fisiologia pós-colheita de abacaxi cultivares Pérola e Smooth Cayenne**. Campinas, SP, 1980. Tese (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas.

STEFFEN, A.; PAWLISZYN, J. Analysis of flavor volatiles using headspace solid-Phase microextraction **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44. p. 2187, 1996.

SONG, J.; FAN, L.; BEAUNDRY, L. M. Application of solid phase microextraction and gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry for rapid analysis of flavor volatiles in tomato and strawberry fruits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 3721, 1998.

TACO (TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DE ALIMENTOS). Campinas: NEPA/UNICAMP, 2007. 105p. Disponível em <<http://www.unicamp.br/nepa/taco/>>. Acesso em 31 de julho de 2007.

TAKEOKA G. *et al.* Volatile constituents of pineapple. In: TERANISHI R.; BUTTERY R.G.; SHAHIDI F. **Flavor chemistry trends and developments**. 1st ed. Washington: American Chemical Society, p. 223-237, 1988.

TAKEOKA G. *et al.* Identification of additional pineapple volatiles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 39, p.1848-1851.1991.

TALON, R.; VERGNAIS, L.; MONTEL, M. C.; BERDAGUÉ, J. L. Production of esters by Staphylococci. **International Journal of Food Microbiology**, v. 45, p. 143 – 150, 1998.

THODORIDIS, G.; KOSTER, E. H. M.; JONG, C. J. Solid-phase microextraction for the analysis of biological samples, **Journal of Chromatography B**, v. 745, p. 49 – 82, 2000.

TOKIMOTO, Y.; STEINHAUS M.; BÜTTNER A., SCHIEBERLE P. Odor-active constituents in fresh pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr.) by quantitative and sensory evaluation. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 69, n. 7, p. 1323-1330, 2005.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P.D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography, **Journal of Chromatography**, v.11, p.463-471, 1963.

APÊNDICE A

Cromatogramas obtidos para amostras de abacaxi fresco e seco em diferentes condições

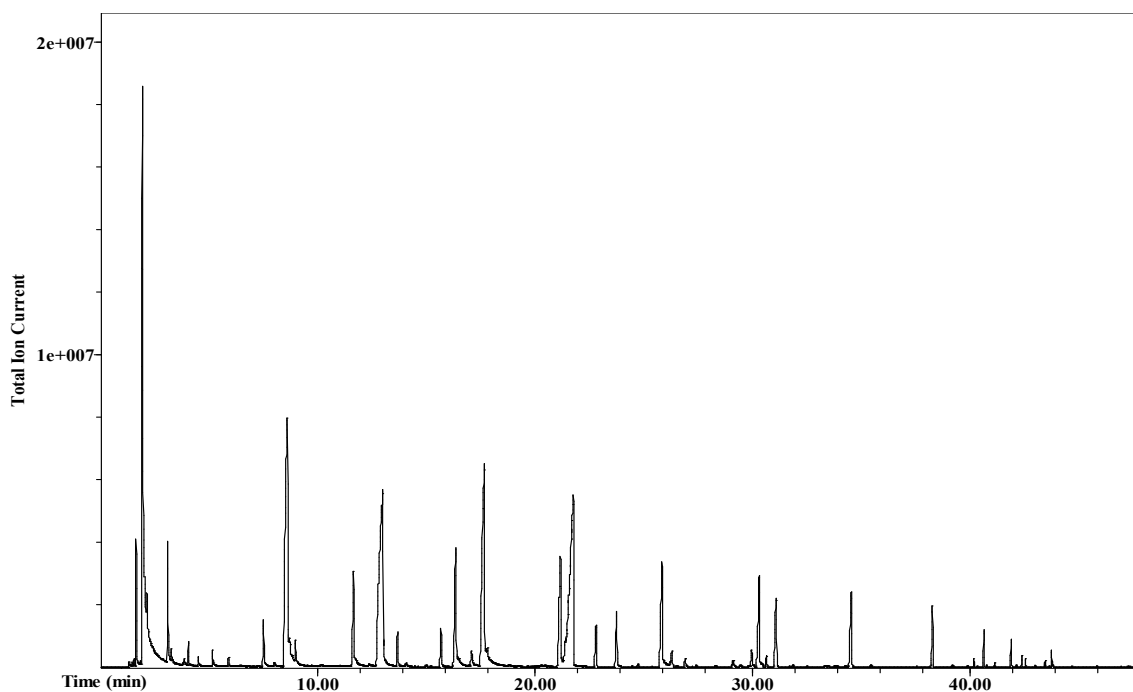


Figura A1. Cromatograma obtido para amostra de abacaxi fresco com solução de hidrocarbonetos para cálculo dos índices de retenção.

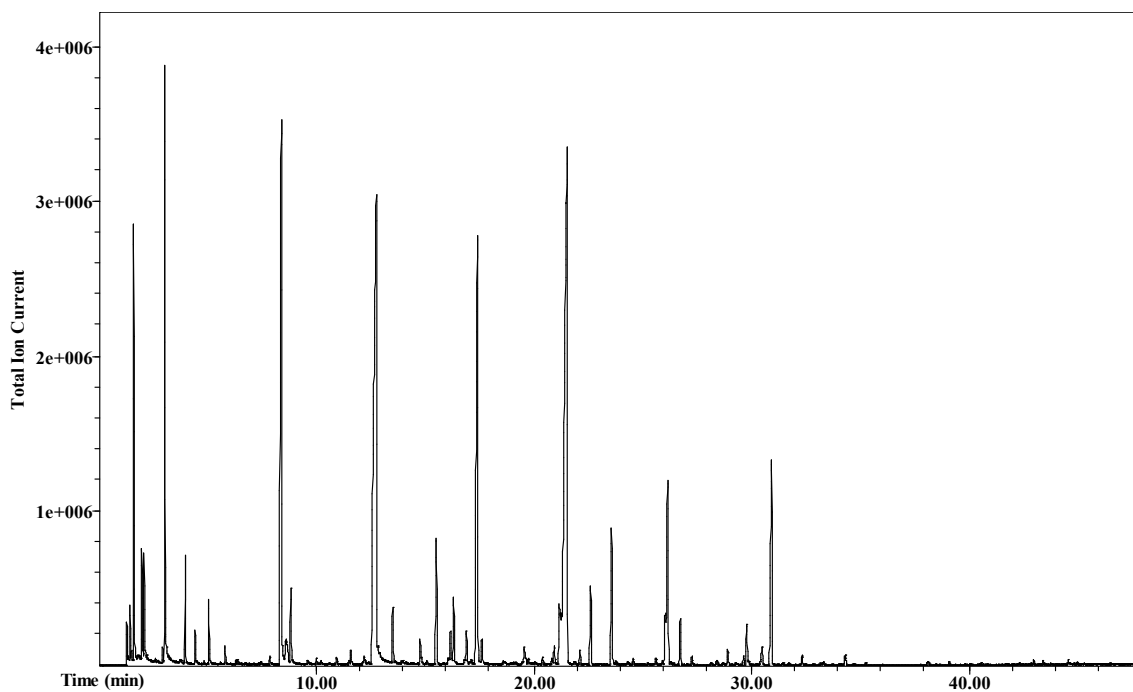


Figura A2. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco 1.

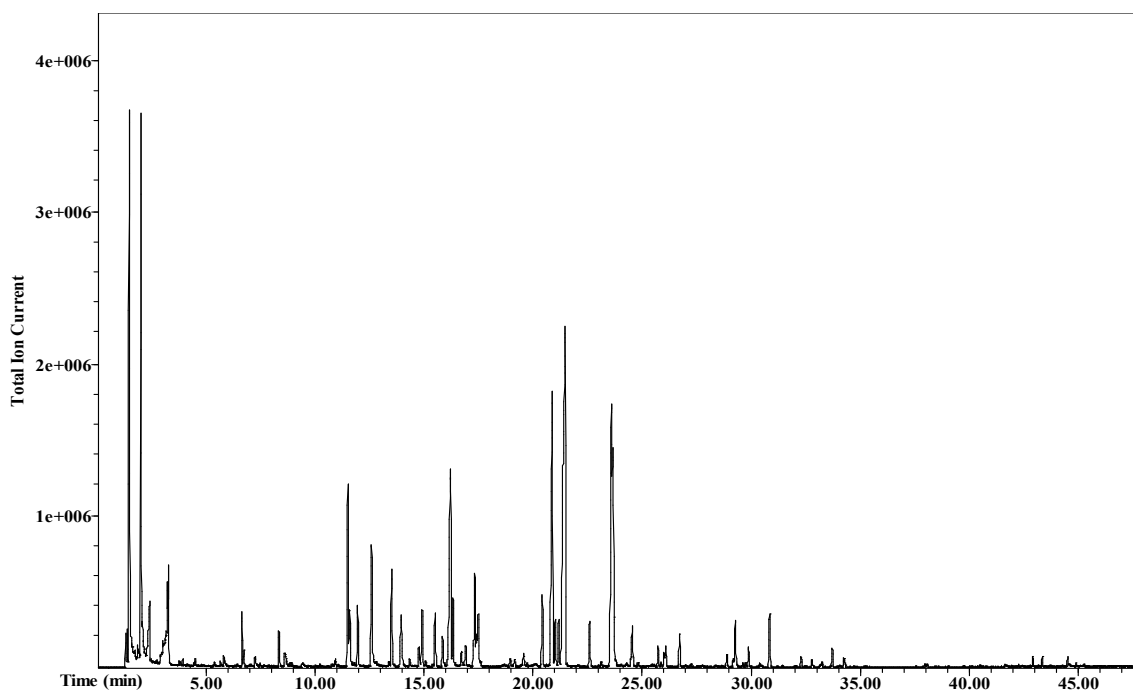


Figura A3. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,42m/s, 40°C em atmosfera normal.

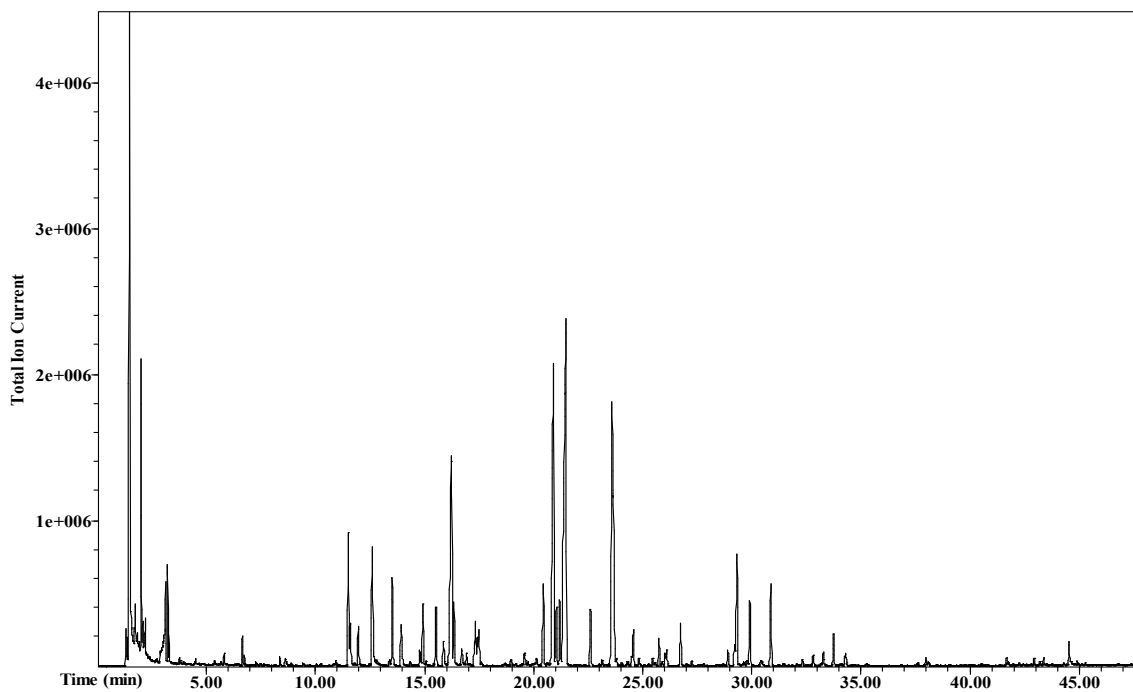


Figura A4. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,42m/s, 40°C em atmosfera modificada.

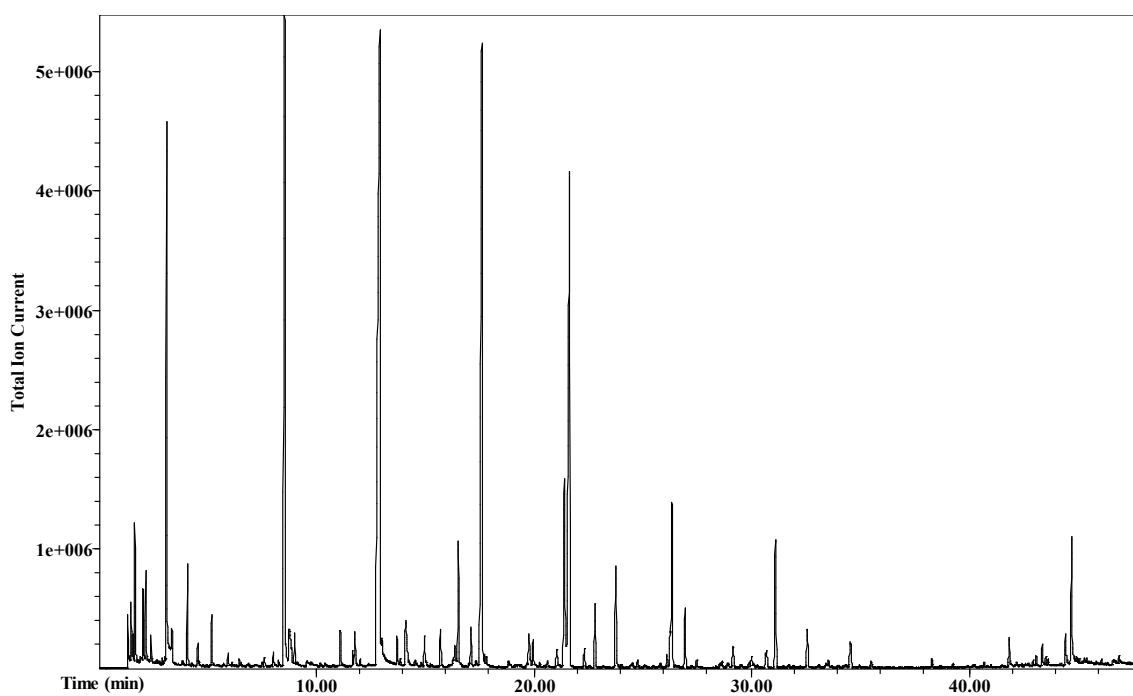


Figura A5. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco 2.

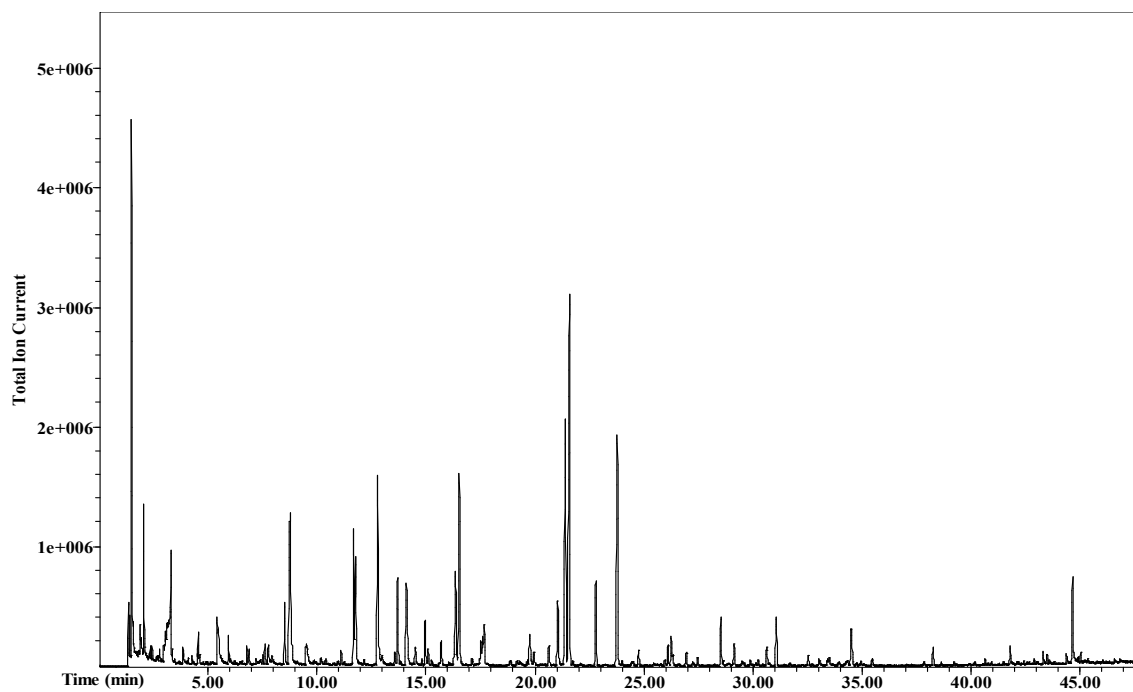


Figura A6. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,42m/s, 60°C em atmosfera normal.

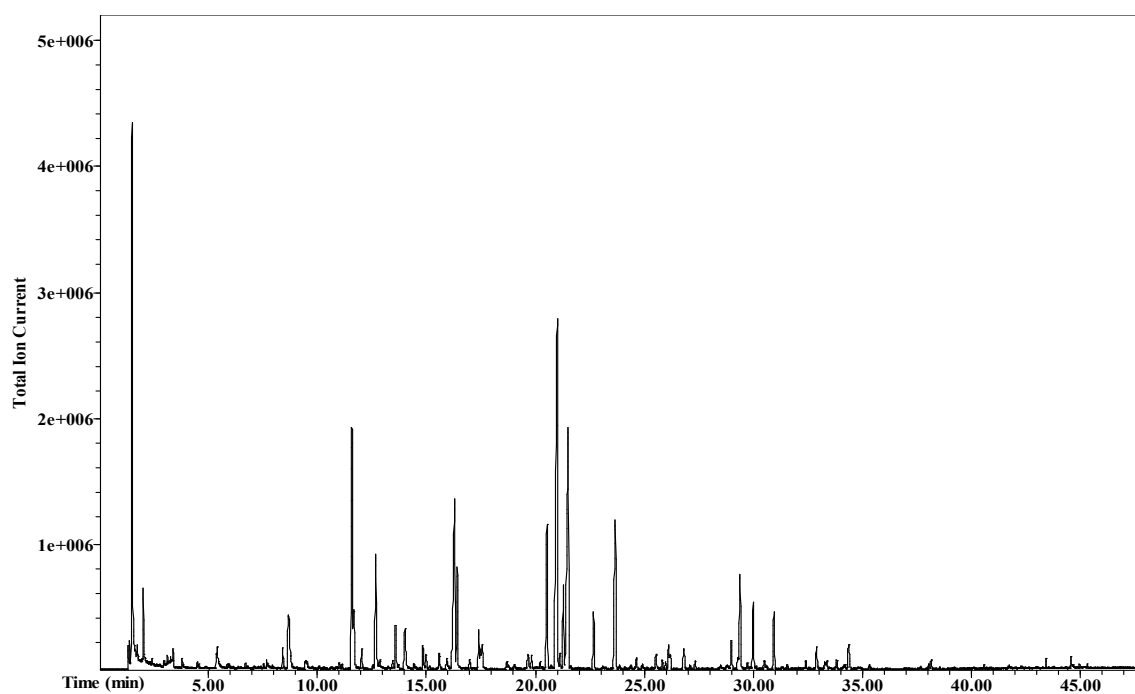


Figura A7. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,42m/s, 60°C em atmosfera modificada.

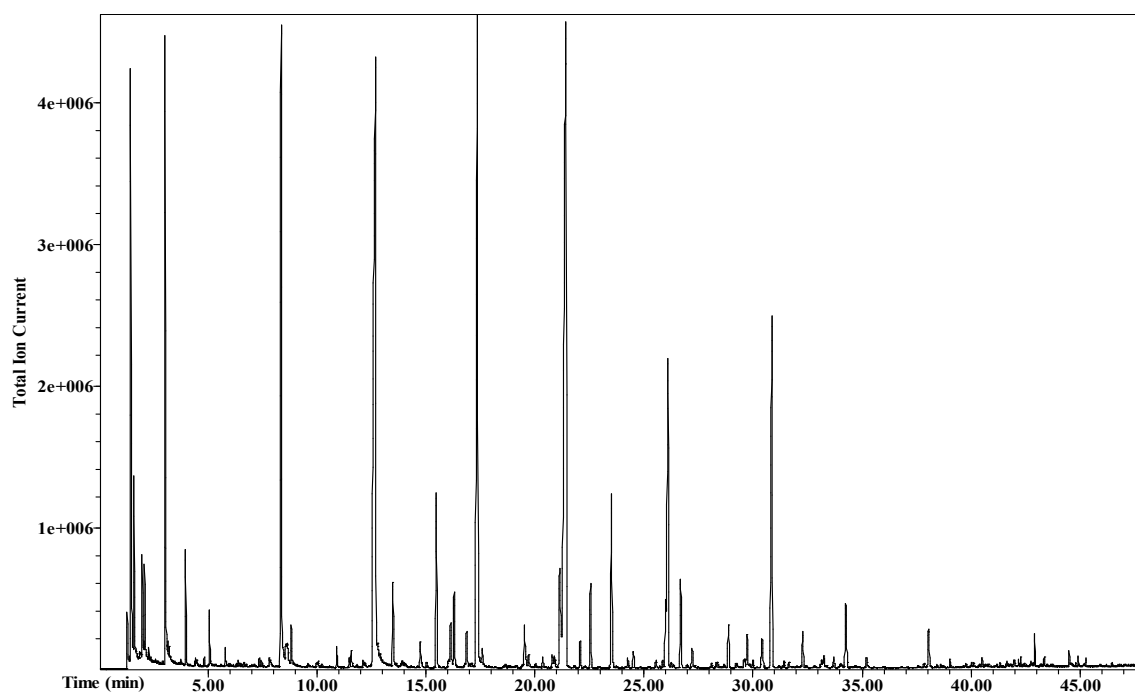


Figura A8. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco 3.

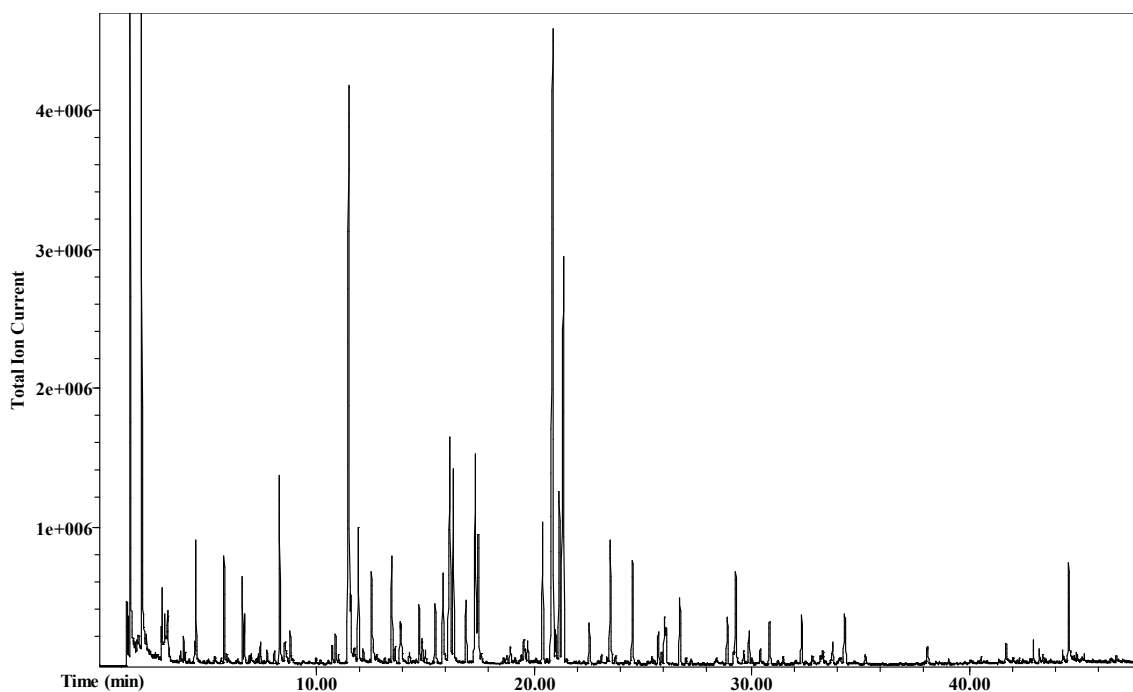


Figura A9. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,84m/s, 40°C em atmosfera normal.

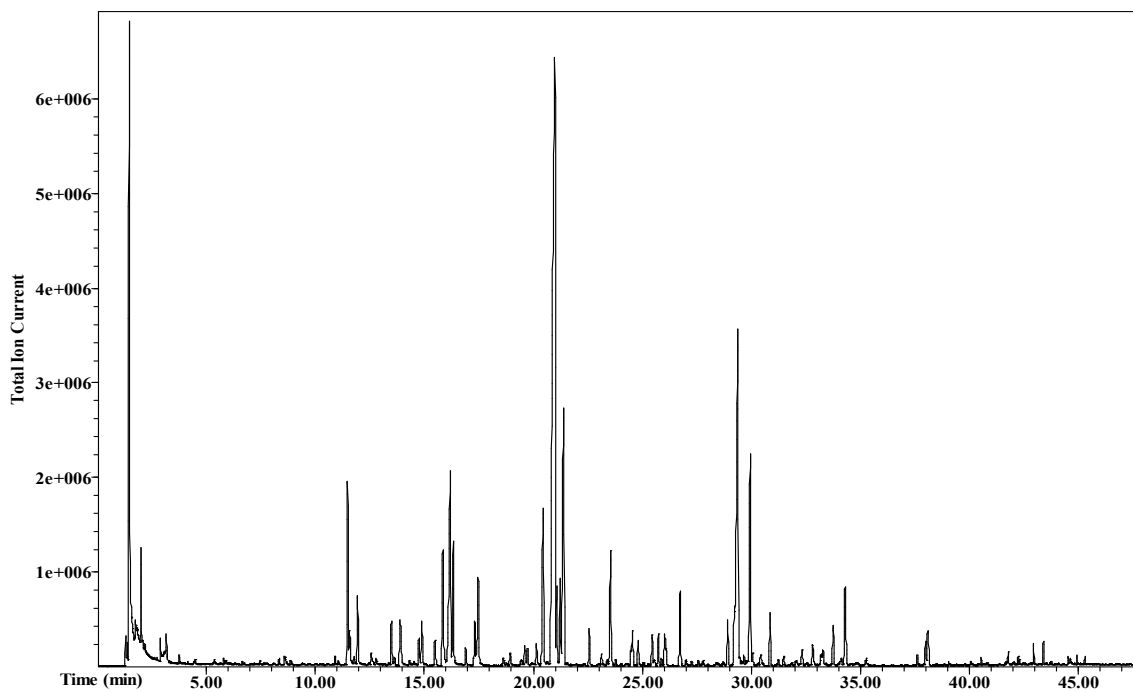


Figura A10. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,84m/s, 40°C em atmosfera modificada.

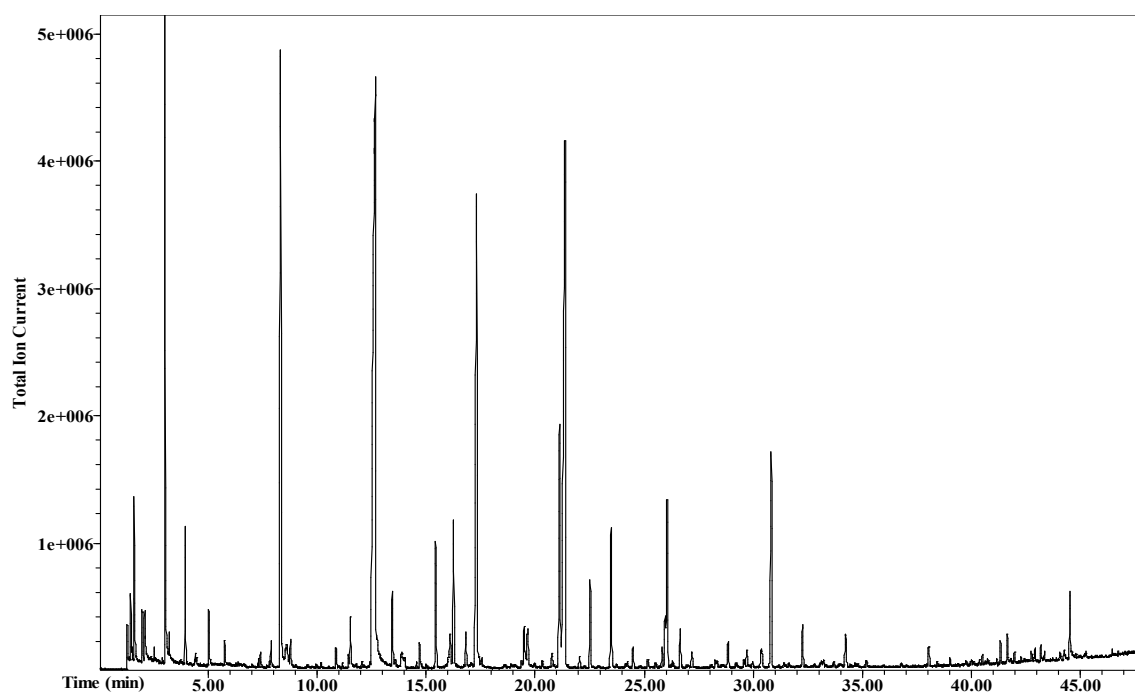


Figura A11. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco 4.

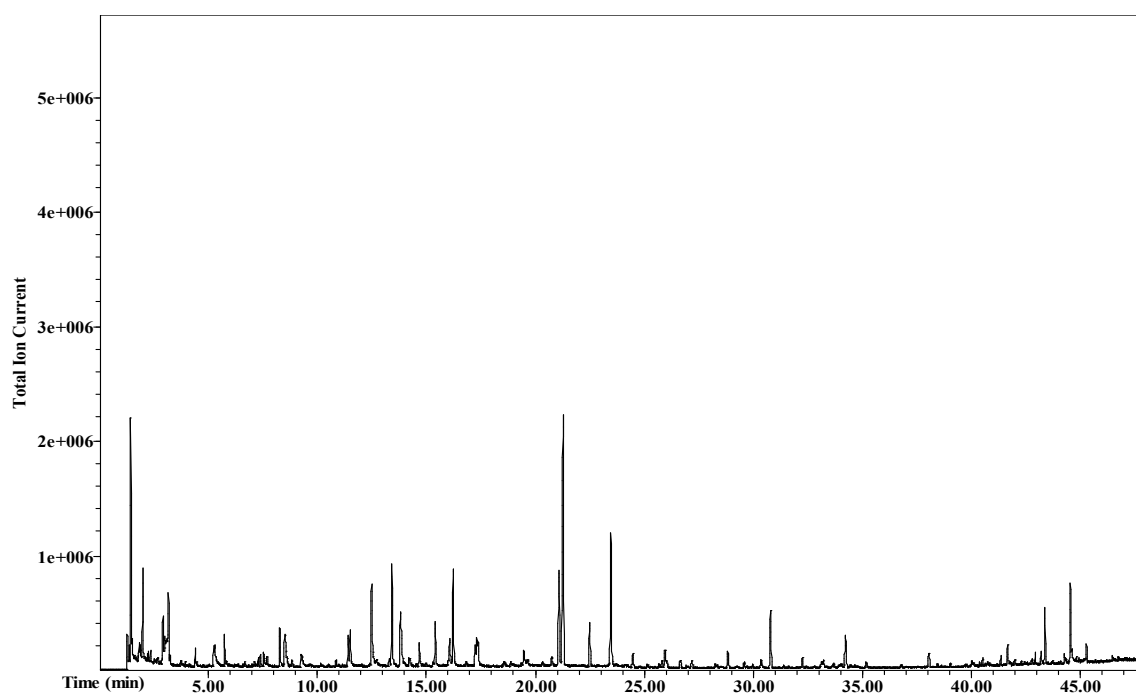


Figura A12. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,84m/s, 60°C em atmosfera normal.

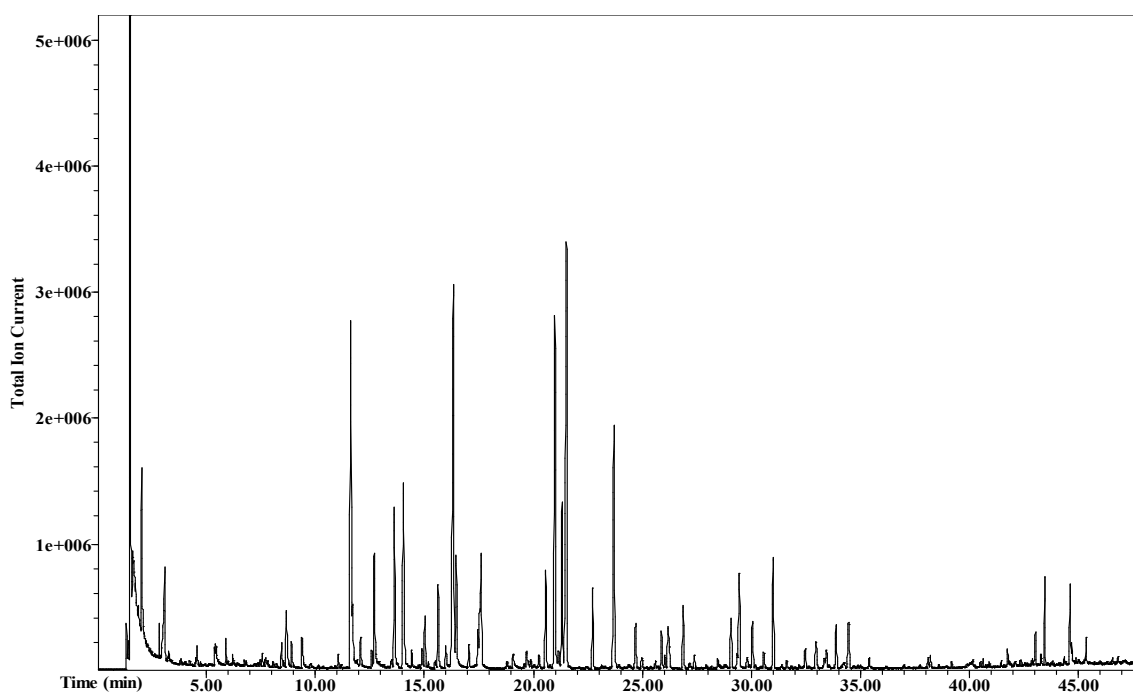


Figura A13. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco a 0,84m/s, 60°C em atmosfera modificada.

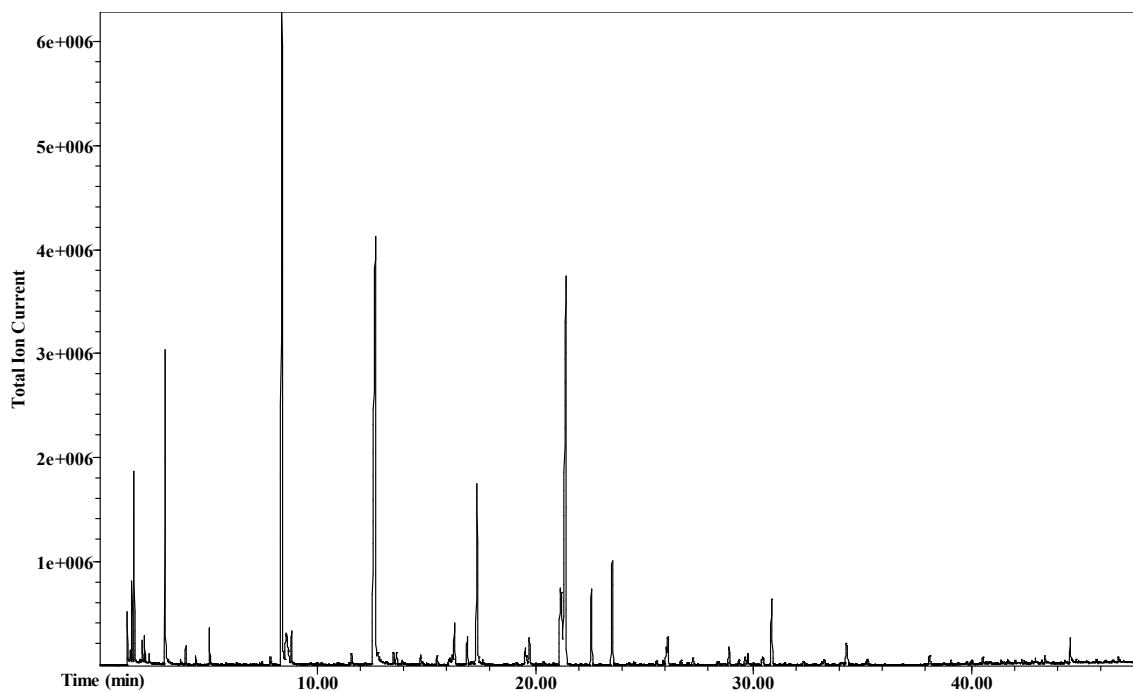


Figura A14. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco utilizado na cinética de liberação de aroma em atmosfera normal.

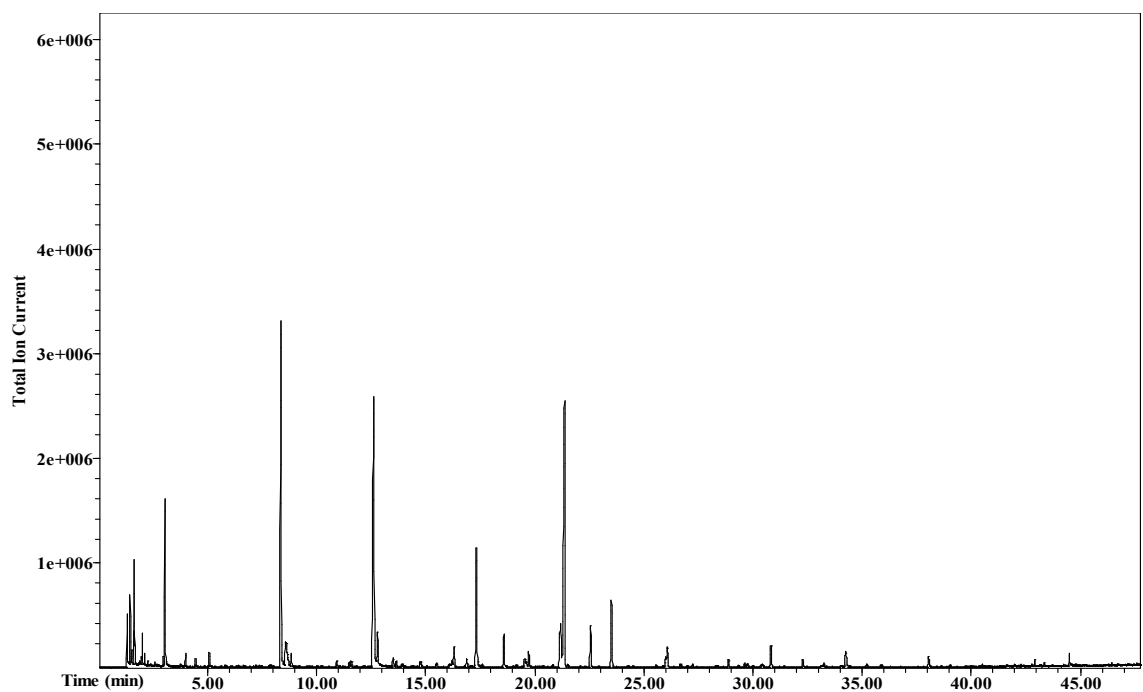


Figura A15. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por uma hora em atmosfera normal.

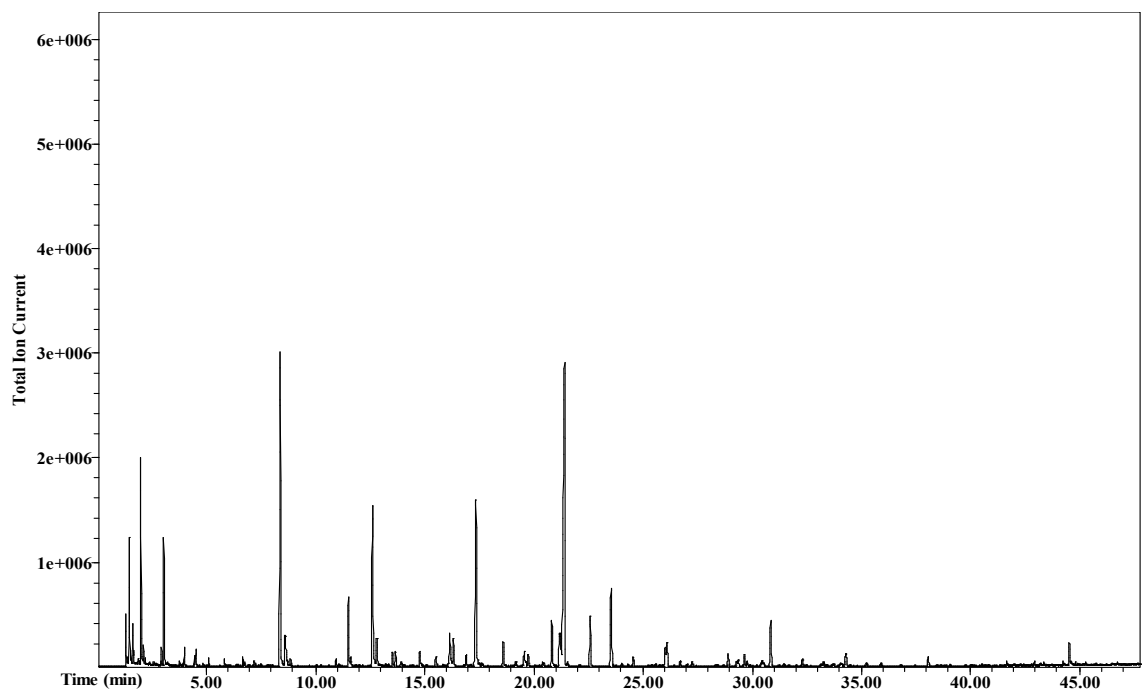


Figura A16. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por quatro horas em atmosfera normal.

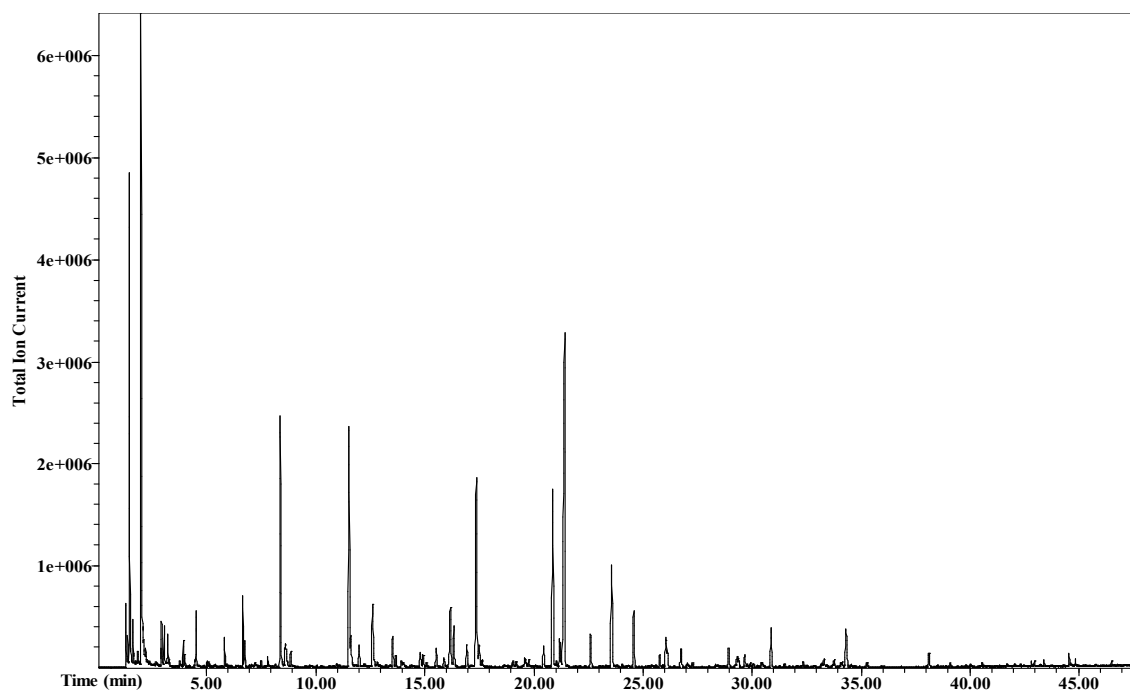


Figura A17. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por quinze horas em atmosfera normal.

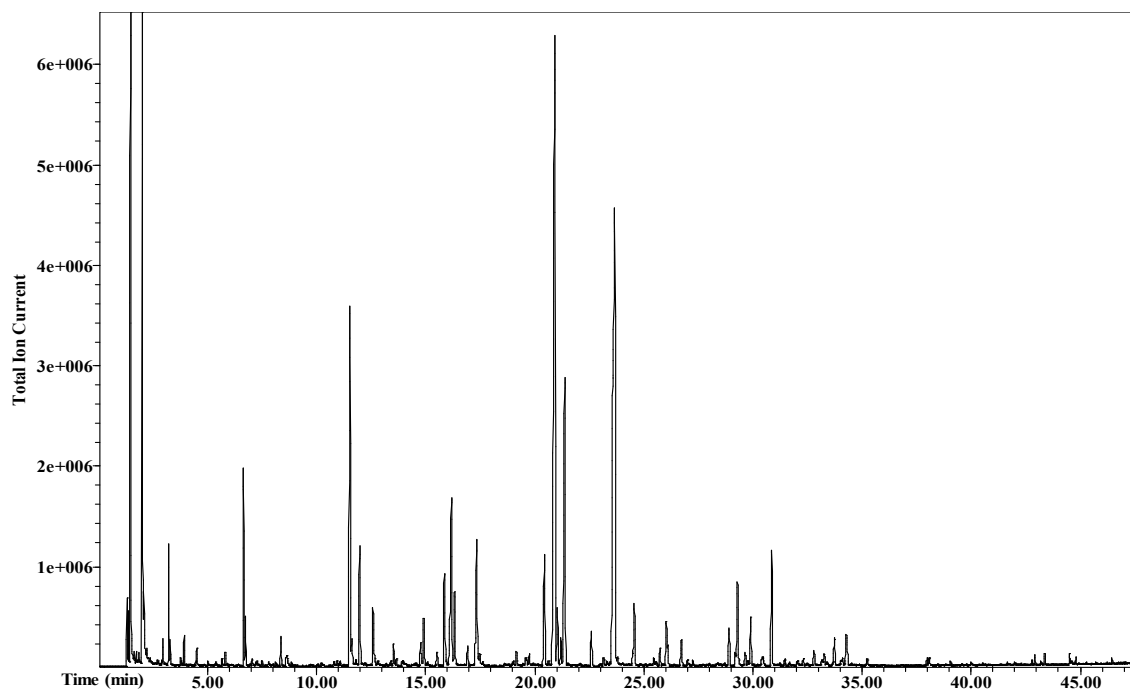


Figura A18. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por 25 horas em atmosfera normal.

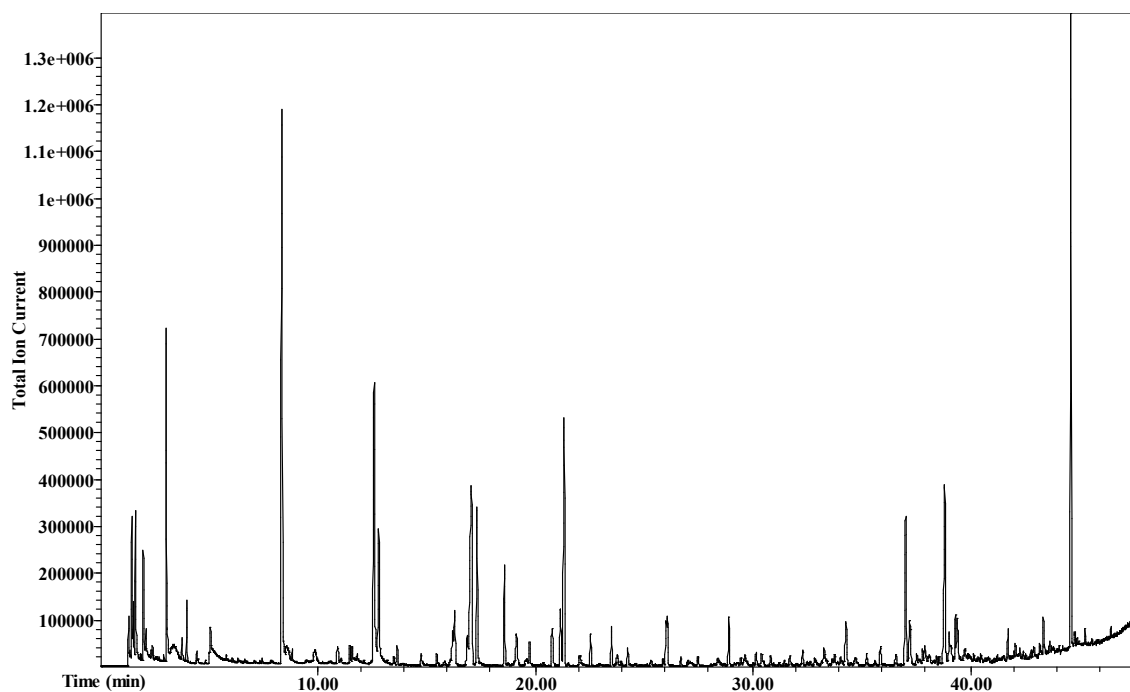


Figura A19. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi fresco utilizado na cinética de liberação de aroma em atmosfera modificada.

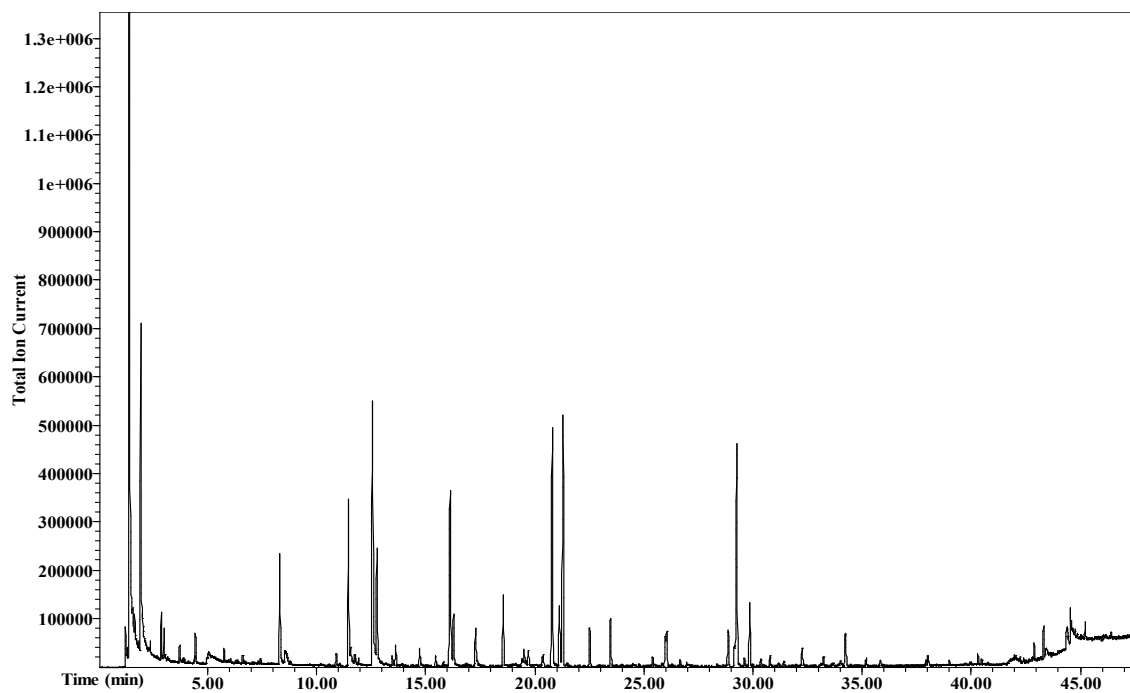


Figura A20. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por uma hora em atmosfera modificada.

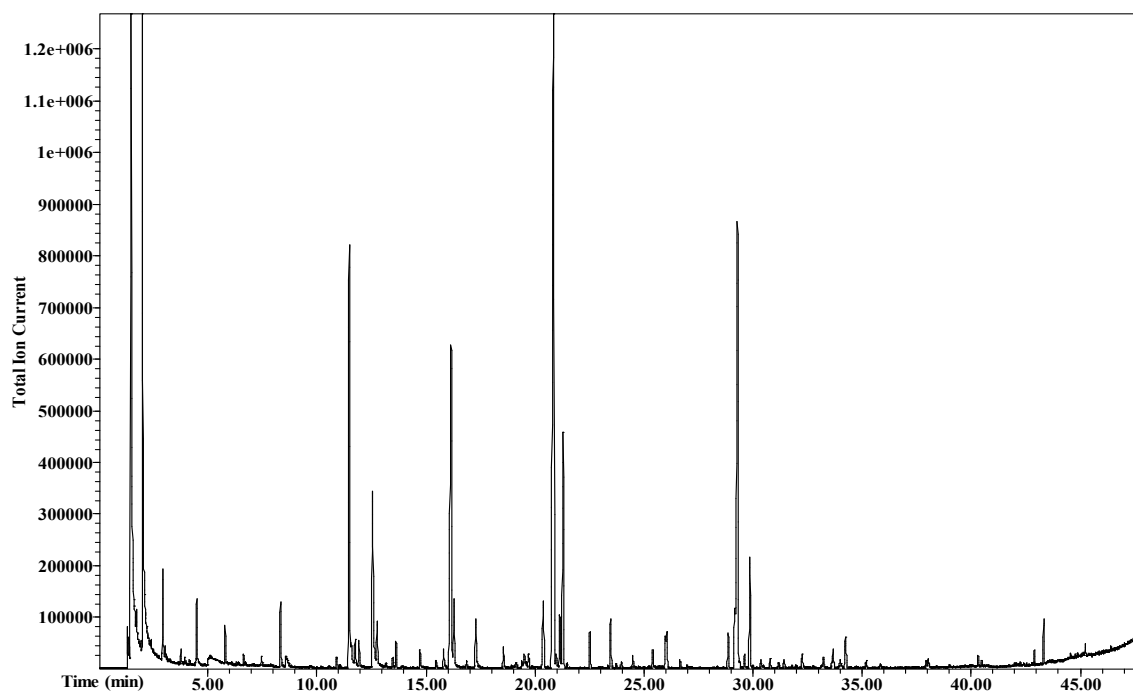


Figura A21. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por quatro horas em atmosfera modificada.

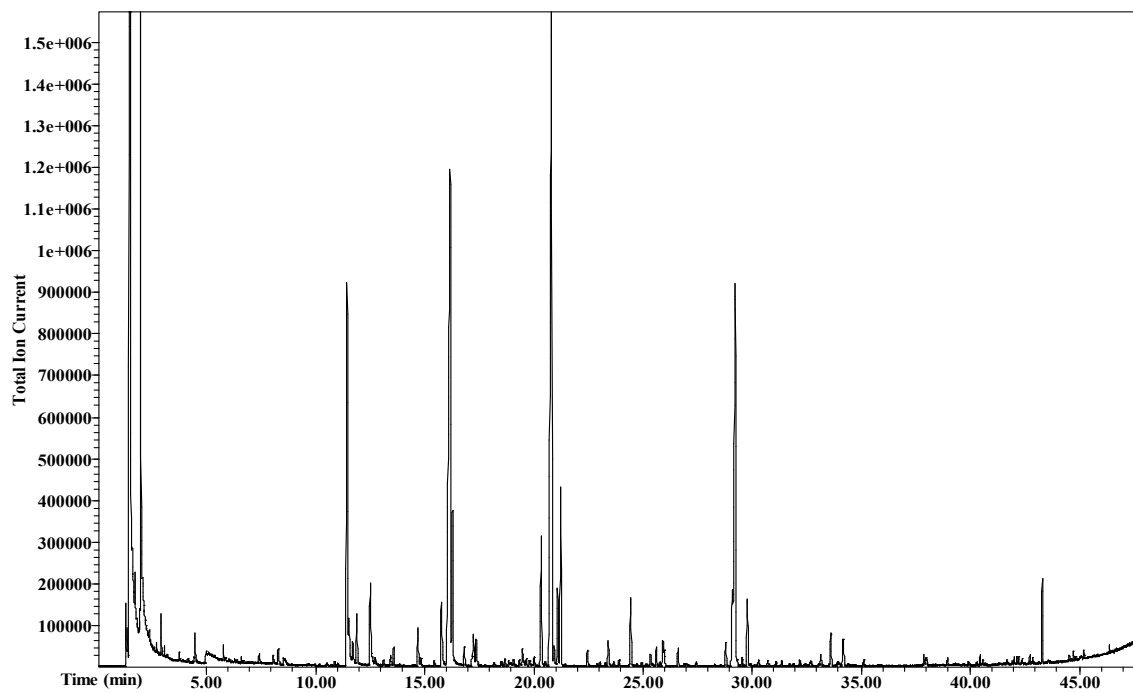


Figura A22. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por quinze horas em atmosfera modificada.

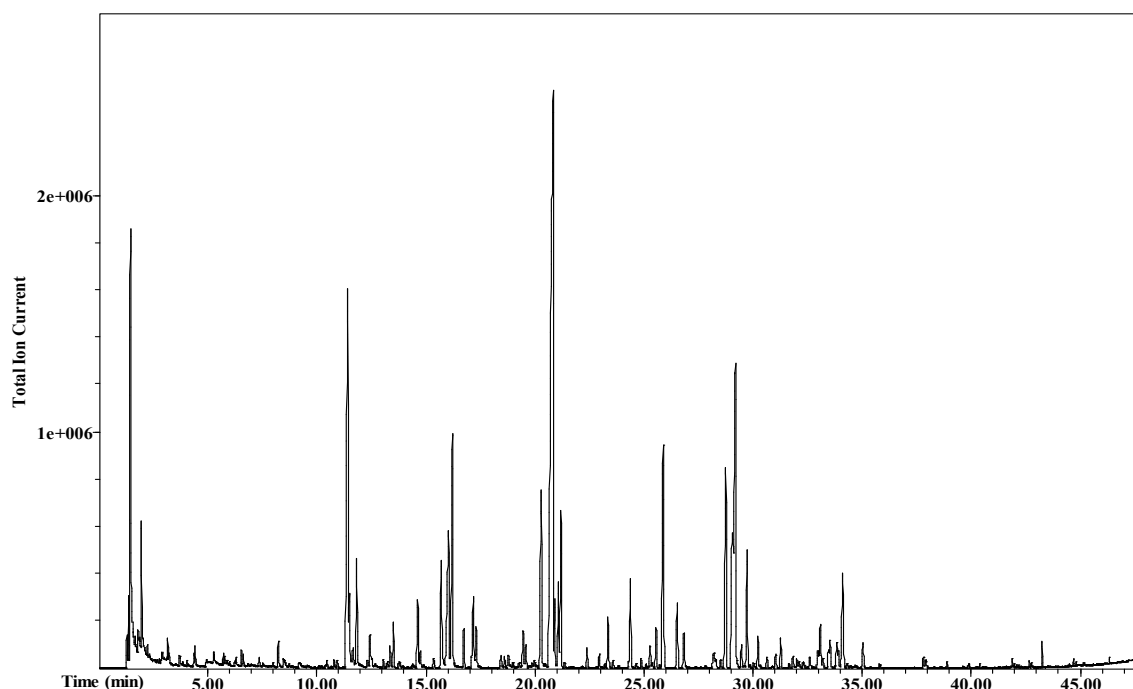


Figura A23. Cromatograma obtido para voláteis de abacaxi seco por 25 horas em atmosfera modificada.

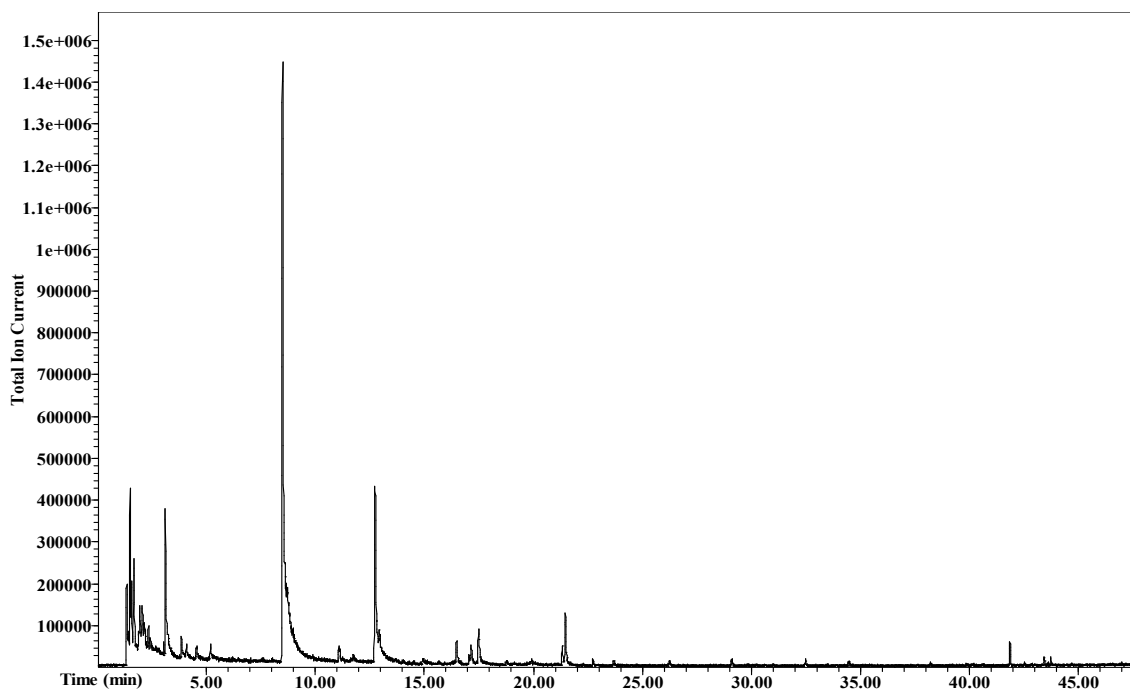


Figura A24. Cromatograma obtido para amostra 1 de abacaxi fresco para estudo da maturação.

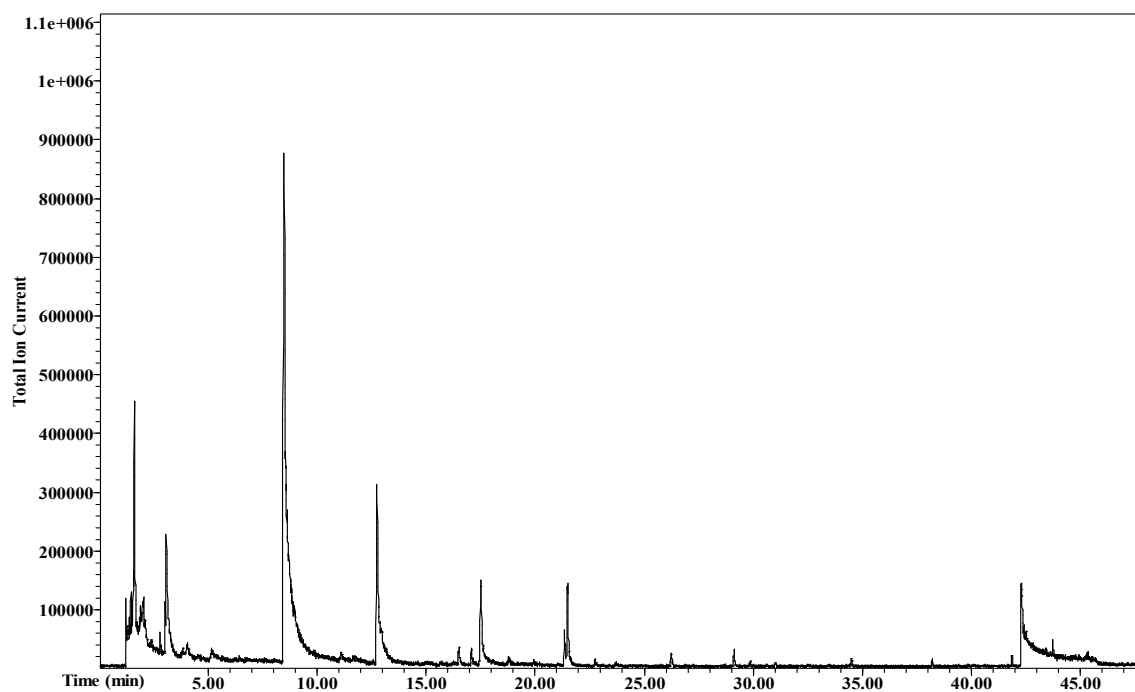


Figura A25. Cromatograma obtido para amostra 2 de abacaxi fresco para estudo da maturação.

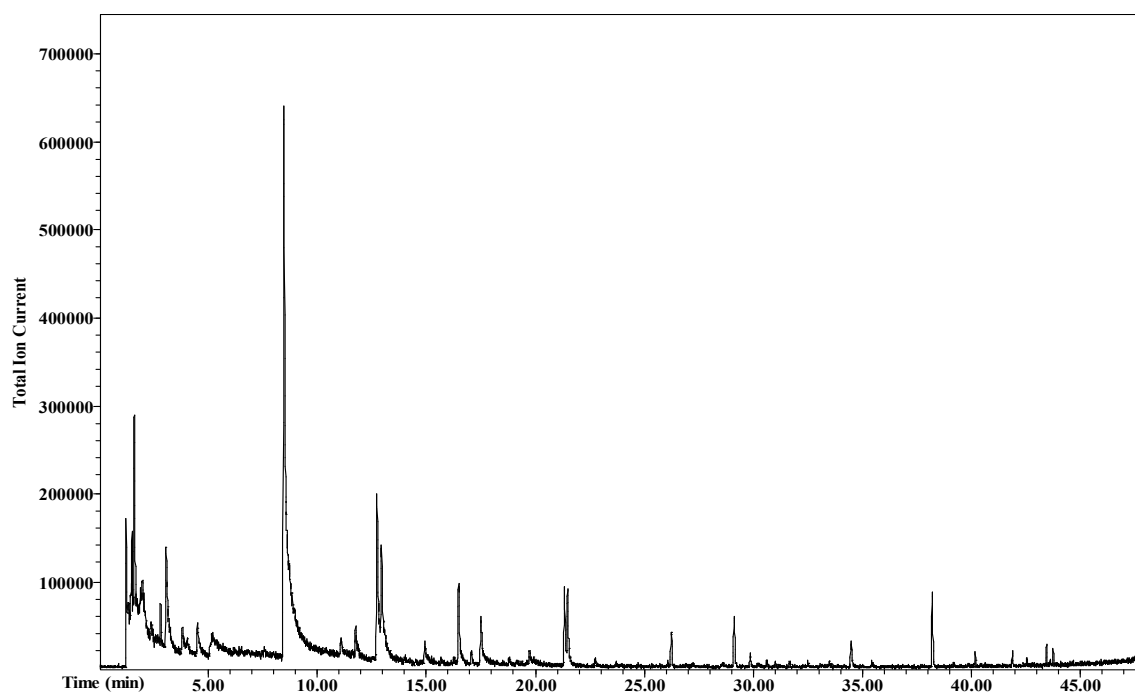


Figura A26. Cromatograma obtido para amostra 3 de abacaxi fresco para estudo da maturação.

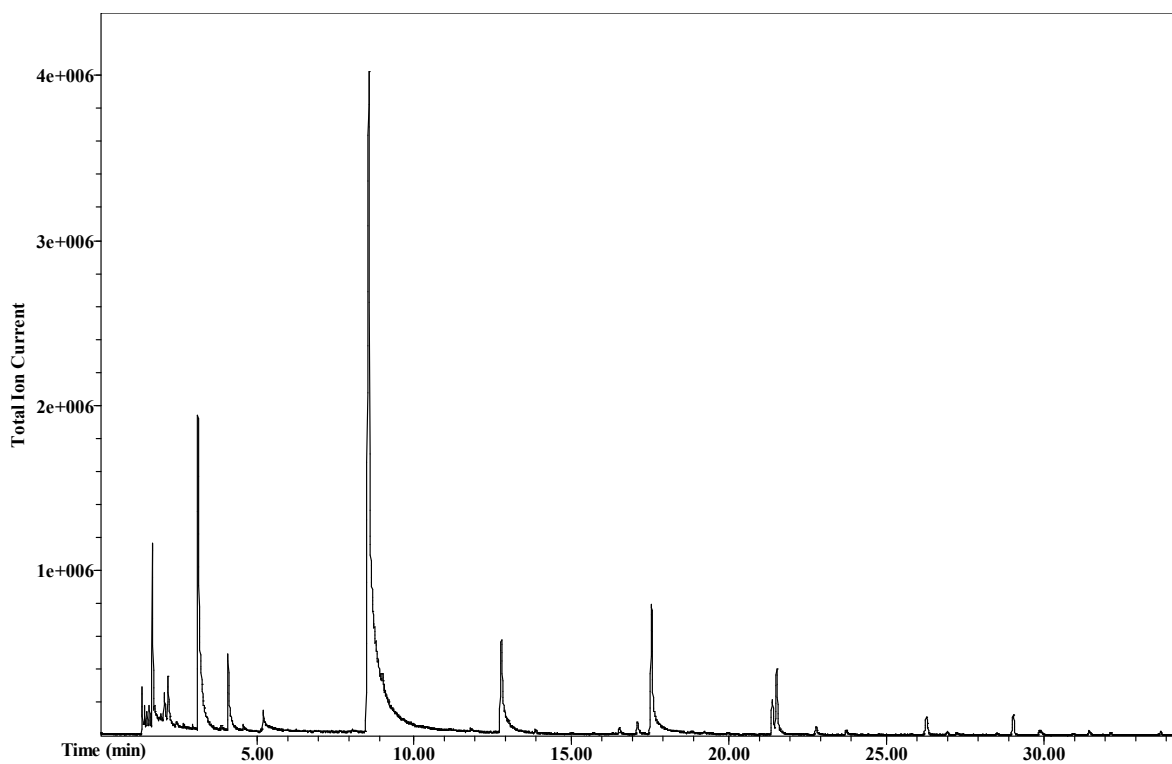


Figura A27. Cromatograma obtido para amostra 4 de abacaxi fresco para estudo da maturação.

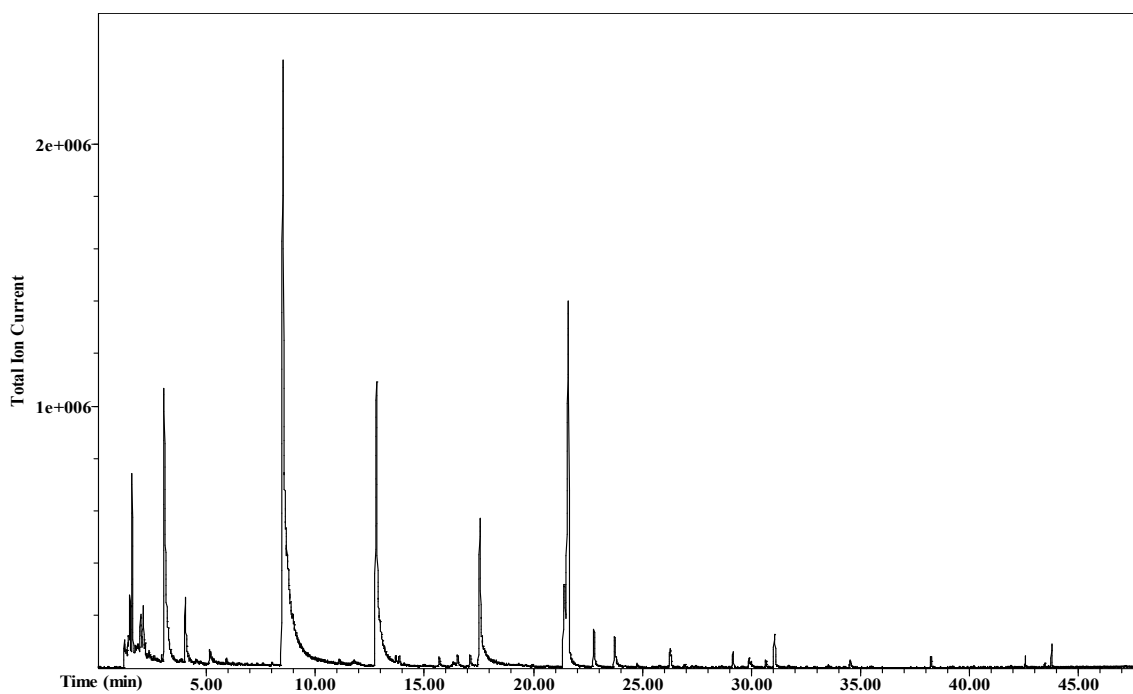


Figura A28. Cromatograma obtido para amostra 5 de abacaxi fresco para estudo da maturação.

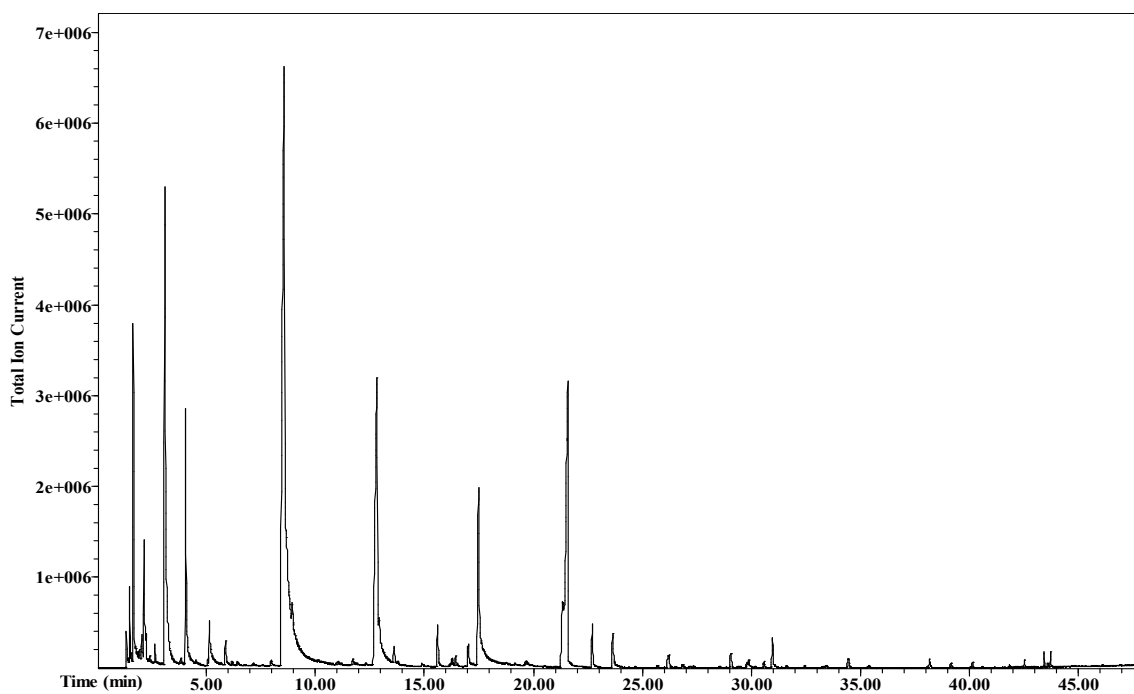


Figura A29. Cromatograma obtido para amostra 6 de abacaxi fresco para estudo da maturação.

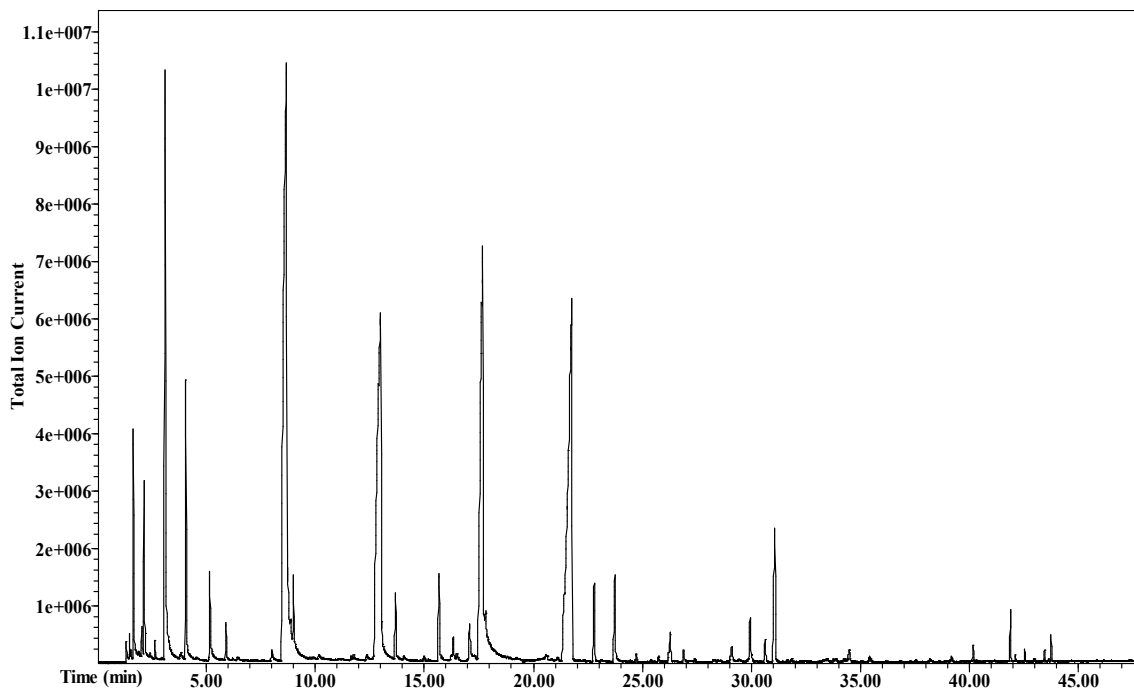


Figura A30. Cromatograma obtido para amostra 7 de abacaxi fresco para estudo da maturação.

APÊNDICE B

Tabelas de compostos voláteis identificados em abacaxi fresco e seco em diferentes condições

Tabela B1. Compostos identificados em abacaxi fresco e seco a 0,42m/s, 40°C em atmosfera normal e modificada com seus respectivos índices de retenção teóricos e calculados e áreas relativas por componente (ARC)

Pico	Composto	IR teórico	TR	Fresco ARC.10 ⁴	IR calculado	TR	Normal ARC.10 ⁴	IR calculado	TR	Modificada ARC.10 ⁴	IR calculado
ALDEÍDOS											
1	Acetaldeído	-	-	-	-	1,380	6,105	-	1,375	7,987	-
2	Hexanal	800 ^b	4,447	34,34	811	4,459	1,554	812	-	-	-
3	Furfural	837 ^c	-	-	-	5,363	2,023	838	5,372	2,720	838
4	Octanal	1001 ^b	11,59	20,00	999	11,58	23,53	999	11,59	22,72	999
5	Fenilacetaldéido	1037 ^c	-	-	-	13,38	2,061	1037	13,39	3,933	1037
6	Nonanal	1102 ^b	16,31	103,2	1099	16,33	23,52	1100	16,35	30,78	1100
7	Decanal	1204 ^b	21,16	101,1	1200	21,18	14,96	1200	21,20	32,29	1201
ÁLCOOIS											
8	Etanol	-	1,45	60,04	-	1,480	198,3	-	1,488	362,5	-
9	Álcool isobutil	-	-	-	-	-	-	-	2,081	13,40	-
10	2-Metil-butanol	-	-	-	-	-	-	-	3,282	8,730	-
11	3-metil-butanol	-	-	-	-	-	-	-	3,225	21,24	-
12	Hexanol	867 ^b	6,40	4,098	868	-	-	-	-	-	-
13	Furaneol	-	-	-	-	9,416	0,284	946	9,412	0,324	946
14	Octanol	1070 ^b	14,77	45,16	1066	14,76	7,638	1066	14,77	8,790	1067
15	Benzeneetanol	1110 ^c	-	-	-	16,71	5,936	1108	16,70	10,14	1107
16	Nonanol	1167 ^b	19,55	37,01	1167	19,56	5,576	1167	19,58	7,632	1167
17	Terpineol	-	21,21	91,10	1201	-	-	-	-	-	-
ÁCIDOS											
18	Ácido acético	-	2,223	16,57	-	2,400	38,17	-	2,208	29,82	-
19	Ácido dietilacético	-	15,51	191,1	1082	-	-	-	-	-	-
20	Ácido hexadecanóico	-	44,51	4,552	-	44,53	2,137	-	44,55	12,74	-
CETONAS											
21	3-hidróxi-2-Butanona	-	-	-	-	3,257	23,92	-	3,126	63,84	-
22	Geranil acetona	1453 ^b	32,30	16,34	1448	32,30	3,811	1447	32,32	4,196	1448
HIDROCARBONETOS											
23	1,3,5,8-Undecatetraeno, (E,E,Z)-	1177 ^c	19,73	11,52	1170	19,83	0,082	1172	19,74	0,438	1171

24	alfa-copaeno	1376 ^b	28,89	24,49	1369	28,89	5,726	1369	28,91	8,349	1369
25	Alfa Muuroleno	1499 ^b	34,29	22,33	1494	34,27	4,339	1494	34,29	9,030	1495
ÉSTERES						-					
26	Acetato de Metila	-	1,620	403,4	-	-	-	-	-	-	-
27	Acetato de etila	-	1,990	113,3	-	1,990	128,9	-	1,996	78,74	-
28	Propanoato de Metila	-	2,100	109,1	-	-	-	-	-	-	-
29	Butanoato de metila	-	3,040	544,5	-	-	-	-	-	-	-
30	Acetato de isobutila	-	-	-	-	3,928	1,241	-	-	-	-
31	2-metil-butanoato de metila	-	3,980	86,59	-	-	-	-	-	-	-
32	Butanoato de Etila	800 ^b	-	-	-	4,501	1,811	813	4,511	1,677	813
33	Pentanoato de Metila	825 ^b	5,068	60,84	829	-	-	-	-	-	-
34	2-metil-butanoato de etila	851 ^c	5,803	20,45	851	5,808	4,206	851	5,817	4,188	851
35	3-metil-2-butenoato de metila	-	6,311	4,614	865	-	-	-	-	-	-
36	Acetato de isoamila	876 ^c	6,604	a	874	6,641	16,38	875	6,651	13,16	875
37	5-hexanoato de metila	-	7,872	11,54	909	-	-	-	-	-	-
38	Hexanoato de metila	933 ^c	8,395	988,4	921	8,343	10,10	920	8,360	4,208	921
39	Malonato de dimetila	-	8,600	89,86	926	8,605	8,688	927	8,628	5,361	927
40	Cis-3-Hexenoato de metila	-	8,833	98,11	927	-	-	-	-	-	-
41	Hexanoato de etila	996 ^c	11,50	5,503	997	11,50	62,76	997	11,51	60,79	997
42	Cis-3-hexenoato de etila	1002 ^c	-	-	-	11,95	20,08	1007	11,96	17,97	1007
43	3-(metilthio)-propanoato de metila	1023 ^c	12,76	1805	1024	12,59	50,92	1020	12,60	68,82	1020
44	3-oxobutirato de metila	-	13,51	25,44	1040	13,51	37,20	1040	13,52	45,26	1040
45	3-hidroxihexanoato de metila	1049 ^c	-	-	-	13,94	26,17	1049	13,92	28,07	1049
46	Malonato de dietila	1069 ^c	-	-	-	14,91	22,44	1069	14,92	34,32	1070
47	Sorbato de etila	1089 ^c	-	-	-	15,85	13,02	1089	15,87	14,64	1090
48	2-metil-3-oxo-butirato de metila	1098 ^c	16,16	53,92	1096	15,50	19,94	1082	15,52	30,74	-
49	3-(metilthio)propionato de etila	1098 ^c	-	-	-	16,20	109,1	1097	16,22	174,9	1097
50	Cis-4-octenoato de metila	-	16,89	57,66	1111	16,90	7,855	1112	16,92	6,289	1112
51	Octanoato de metila	1120 ^c	17,40	926,2	1122	17,33	39,01	1120	17,34	28,11	1121
52	3-hidróxi-hexanoato de etila	1126 ^c	-	-	-	17,49	19,83	1124	17,49	17,44	1124
53	Cis-3-octenoato de metila	1121 ^c	17,60	41,93	1126	-	-	-	-	-	-

54	Cis-4-octenoato de etila	1187 ^c	-	-	-	20,42	26,81	1185	20,44	45,62	1185
55	Octanoato de etila	1195 ^c	20,83	8,736	1193	20,88	135,4	1194	20,91	233,5	1195
56	3-trans-octenoato de etila	1195 ^c	-	-	-	21,02	16,20	1197	21,04	30,43	1198
57	3-acetoxihexanoato de metila	-	21,51	1901	1208	21,47	259,3	1207	21,48	366,5	1207
58	Nonanoato de metila	1226 ^c	22,10	21,08	1220	-	-	-	-	-	-
59	5-oxohexanoato de etila	-	22,60	119,0	1231	22,60	18,15	1231	22,61	31,33	1231
60	5-acetoxihexanoato de metila	-	23,56	226,8	1251	23,60	118,4	1252	23,60	236,7	1252
61	Acetato de fenetila	1256 ^c	-	-	-	23,67	93,22	1254	23,79	4,284	1256
62	3-acetóxi-hexanoato de etila	1266 ^c	24,54	9,912	1272	24,55	17,10	1273	24,56	23,12	1273
63	cis-4-decenoato de metila	-	26,03	84,71	1305	-	-	-	-	-	-
64	Decadienoato de metila	-	26,14	71,25	1307	26,08	7,732	1306	26,02	6,812	1304
65	Decanoato de Metila	1326 ^b	26,71	12,51	1320	26,72	13,34	1320	26,74	24,19	1320
66	4-oxo-pentanoato de etila	-	27,25	11,20	1332	-	-	-	-	-	-
67	Cis-4-decenoato de etila	-	-	-	-	29,19	2,974	1375	29,21	11,59	1376
68	Decadienoato de metila	-	29,61	15,28	1385	29,62	1,866	1385	29,64	3,322	1385
69	Hexanoato de 1-metilhexila	1390 ^c	29,77	64,66	1388	29,75	1,563	1388	29,77	3,409	1388
70	Decanoato de etila	1394 ^c	-	-	-	29,88	7,132	1391	29,92	34,53	1391
71	5-acetoxioctanoato de metila	-	30,90	392,8	1414	30,85	20,90	1413	30,88	45,97	1414
72	Diisobutil ftalato	-	43,37	3,953	-	43,37	2,257	-	43,38	2,335	-

*a – Área do pico inferior ao nível de detecção mínimo

b – Fonte: ADAMS (1995)

c – Fonte: NIST

Tabela B2. Compostos identificados em abacaxi fresco e seco a 0,42m/s, 60°C em atmosfera normal e modificada com seus respectivos índices de retenção teóricos e calculados e áreas relativas por componente (ARC)

Pico	Composto	IR teórico	TR	Fresco ARC.10 ⁴	IR calculado	TR	Normal ARC.10 ⁴	IR calculado	TR	Modificada ARC.10 ⁴	IR calculado
ALDEÍDOS											
1	Acetaldeído	-	-	-	-	1,420	7,696	-	1,390	5,151	-
2	Hexanal	800 ^b	4,566	29,45	815	4,559	2,171	814	4,505	1,734	813
3	Furfural	837 ^c	-	-	-	5,428	26,90	840	5,409	15,64	839
4	2-Hexenal	856 ^c	-	-	-	6,044	1,828	858	5,938	1,379	854
5	Heptanal	899 ^b	7,606	11,64	902	7,606	4,796	902	-	-	-
6	3-(metiltiol)propanal	905 ^c	-	-	-	7,762	6,327	906	7,683	4,068	904
7	Octanal	1001 ^b	11,77	50,27	1003	11,77	35,14	1003	11,67	23,15	1001
8	Fenilacetaldéido	1037 ^c	-	-	-	13,58	4,285	1041	18,46	3,749	1039
9	Nonanal	1102 ^b	16,52	190,7	1104	16,53	57,49	1104	16,42	35,84	1101
10	Decanal	1204 ^b	21,39	342,8	1205	21,39	78,64	1205	21,29	29,38	1203
11	Undecanal	1306 ^b	26,10	19,17	1306	26,10	6,579	1306	25,96	2,197	1303
ÁLCOOIS											
12	Etanol	-	1,500	62,03	-	1,500	114,0	-	1,496	211,8	-
13	Furaneol	1023 ^c	9,586	13,15	950	9,516	11,69	949	9,456	6,906	947
14	Heptanol	969 ^b	10,40	a	970	10,39	2,053	970	-	-	-
15	Octanol	1070 ^b	14,96	47,83	1070	14,96	13,70	1070	14,84	9,013	1068
16	Nonanol	1171 ^b	19,76	15,68	1171	19,76	10,96	1171	19,66	7,876	1169
ÁCIDOS											
17	Ácido acético	-	2,420	44,13	-	-	-	-	2,421	5,707	-
18	Ácido tetradecanóico	1768 ^c	41,82	42,04	1768	41,80	5,737	1767	41,71	-	1762
19	Ácido pentadecanóico	1851 ^c	-	-	-	43,32	3,534	1855	-	-	-
20	Ácido hexadecanóico	-	44,67	208,0	-	44,65	24,13	-	44,57	2,354	-
CETONAS											
21	3-hidroxi-2-butanona	-	3,390	13,03	-	3,300	48,07	-	3,389	5,458	-
22	6-metil-5-hepten-2-ona	987 ^c	11,10	44,28	987	11,11	3,982	987	11,00	2,079	985
23	Mesifurano	1057 ^c	14,54	13,51	1061	14,51	6,756	1061	14,42	1,461	1059

24	Geranil acetona	1445 ^b	32,55	60,61	1453	32,54	3,378	1453	32,40	3,825	1450
HIDROCARBONETOS											
25	Nonano	900 ^b	7,514	5,541	900	7,514	1,943	900	-	-	-
26	(3Z,5E)1,3,5-Undecatrieno	1182 ^c	19,83	a	1172	19,83	a	1172	19,77	a	1171
27	1,3,5,8-Undecatetraeno, (E,E,Z)-	1177 ^c	19,95	49,21	1175	19,95	4,391	1175	19,82	5,283	1172
28	Alfa copaeno	1376 ^b	29,14	36,49	1374	29,14	7,928	1374	28,99	11,65	1371
29	Beta.-elemeno	1391 ^b	29,88	8,366	1391	-	-	-	-	-	-
30	Alfa-selineno	1494 ^b	-	-	-	34,34	3,552	1496	34,19	3,505	1492
31	Delta-Cadineno	1477 ^c	33,51	11,36	1476	33,51	2,869	1476	33,37	12,81	1496
32	alfa.-Muuroleno	1499 ^b	34,52	53,18	1500	34,95	1,593	1512	-	-	-
33	Alfa-Cadinene	1523 ^c	35,47	11,86	1525	35,47	2,838	1526	35,33	1,942	1522
ÉSTERES											
34	Acetato de metila	-	1,670	133,7	-	-	a	-	-	-	-
35	Acetato de etila	-	2,060	76,88	-	2,050	32,98	-	2,018	28,74	-
36	Propanoato de metila	-	2,170	95,13	-	-	-	-	-	-	-
37	Butanoato de metila	-	3,120	478,6	-	-	-	-	-	-	-
38	2-metil-butanoato de metila	-	4,092	77,49	-	4,099	1,674	-	-	-	-
39	Butanoato de etila	800 ^b	4,623	-	816	4,622	11,31	816	4,554	1,283	814
40	Pentanoato de Metila	825 ^c	5,202	49,02	833	-	-	-	-	-	-
41	2-hidróxi-2-metil-butanoato de metila	849 ^c	5,945	13,49	855	5,937	1,828	854	5,868	1,266	852
42	Acetato de isoamila	876 ^c	6,888	a	882	6,800	7,367	879	6,715	1,142	877
43	Pentanoato de etila	898 ^b	7,534	a	901	7,512	a	900	7,535	1,740	901
44	5-Hexenoato de metila	-	8,031	18,99	913	-	-	-	-	-	-
45	Hexanoato de metila	933 ^c	8,547	978,6	925	8,511	14,61	924	8,417	6,450	922
46	Malonato de dimetila	-	8,766	117,9	930	8,759	73,38	930	8,686	38,45	928
47	Cis-3-hexenoato de metila	-	8,999	37,18	936	-	-	-	-	-	-
48	α(metiltio)acetato de etila	981 ^c	-	-	-	10,96	1,701	984	-	-	-
49	Hexanoato de etila	996 ^c	11,68	18,64	1001	11,69	35,45	1001	11,60	95,81	999
50	3-hexenoato de etila	1012 ^c	-	-	-	12,16	1,657	1011	12,03	6,924	1008

51	3-(metiltio)-propanoato de metila	1023 ^c	12,92	2116	1027	12,78	64,09	1024	12,68	48,68	1022
52	3-oxobutirato de metila	-	13,71	39,76	1044	13,70	25,20	1044	13,59	17,03	1041
53	3-hidroxihexanoato de metila	1049 ^c	14,11	117,5	1052	14,10	39,99	1052	14,02	21,91	1050
54	Malonato de dietila	1069 ^c	-	-	-	15,10	5,321	1074	14,98	5,273	1071
55	2-metil-3-oxobutirato de metila	-	15,70	56,22	1086	15,70	9,425	1086	15,59	6,097	1084
56	Sorbato de etila	1089 ^c	-	-	-	16,06	1,131	1094	15,94	5,348	1091
57	3-(metiltio)propanoato de etila	1098 ^c	16,36	55,02	1100	16,36	34,17	1100	16,29	101,9	1099
58	cis-4-octenoato de metila	-	17,10	60,33	1116	17,11	2,232	1116	16,98	3,807	1113
59	Octanoato de metila	1120 ^c	17,60	1263	1126	17,53	8,438	1125	17,41	14,59	1122
60	3-hidroxihexanoato de etila	1126 ^c	-	-	-	17,67	12,46	1128	17,56	9,403	1125
61	Succinato de dietila	1182 ^c	-	-	-	-	-	-	20,23	3,019	1181
62	Cis-4-octenoato de etila	1187 ^c	-	-	-	20,64	6,531	1189	20,54	63,10	1187
63	Octanoato de etila	1195 ^b	21,04	29,05	1198	21,04	22,53	1198	21,01	215,0	1197
64	Cis-3-octenoato de metila	-	-	-	-	-	-	-	21,12	5,558	1199
65	3-acetoxihexanoato de metila	-	21,63	1095	1210	21,59	141,8	1209	21,50	140,1	1207
66	Nonanoato de metila	1126 ^c	22,31	29,61	1225	-	-	-	-	-	-
67	5-oxohexanoato de etila	-	22,79	94,97	1235	22,79	26,27	1235	22,67	21,67	1232
68	5-acetoxihexanoato de metila	-	23,75	159,52	1255	23,78	79,87	1256	23,67	70,05	1254
69	3-acetoxihexanoato de etila	1266 ^c	24,75	13,62	1277	24,75	5,803	1277	24,63	5,017	1274
70	Pentanedioato de dietila	1281 ^c	-	-	-	-	-	-	24,90	2,475	1280
71	Nonanoato de etila	1294 ^c	-	-	-	-	-	-	25,54	5,729	1294
72	5-acetoxihexanoato de etila	-	-	-	-	25,96	1,857	1303	26,81	9,202	-
73	Decadienoato de metila	-	26,33	275,9	1311	-	-	-	-	-	-
74	Decanoato de metila	1324 ^b	26,93	91,39	1325	-	-	-	-	-	-
75	Cis-4-decenoato de etila	-	-	-	-	-	-	-	29,28	4,413	1377
76	Decadienoato de metila	-	-	-	-	-	-	-	29,39	39,86	1380
77	Decanoato de etila	1394 ^b	-	-	-	-	-	-	29,99	24,90	1393
78	5-acetoxioctanoato de metila	-	31,08	207,37	1419	31,07	15,84	1418	30,94	22,62	1415
79	Trans-cinamato de etila	1462 ^c	-	-	-	33,03	2,937	1465	32,90	11,05	1462
80	Diisobutil ftalato	-	43,49	11,56	-	43,49	2,928	-	43,41	2,387	-

*a – Área do pico inferior ao nível de detecção mínimo

b – Fonte: ADAMS (1995)

c – Fonte: NIST

Tabela B3. Compostos identificados em abacaxi fresco e seco a 0,84m/s, 40°C em atmosfera normal e modificada com seus respectivos índices de retenção teóricos e calculados e áreas relativas por componente (ARC)

Pico	Composto	IR teórico	TR	Fresco ARC.10 ⁴	IR calculado	TR	Normal ARC.10 ⁴	IR calculado	TR	Modificada ARC.10 ⁴	IR calculado
ALDEÍDOS											
1	Acetaldeído	-	-	-	-	1,377	6,812	-	1,375	8,626	-
2	Hexanal	800 ^b	4,438	6,807	811	4,438	3,951	811	4,458	1,855	812
3	Furfural	837 ^c	-	-	-	5,351	3,083	837	5,363	3,931	838
4	Heptanal	899 ^b	7,444	7,036	898	7,444	5,454	898	7,456	2,162	898
5	Octanal	1001 ^b	11,57	22,11	998	11,59	19,54	999	11,58	24,66	999
6	Fenilacetaldéido	1037 ^c	-	-	-	15,35	2,211	1036	13,36	2,120	1037
7	Nonanal	1102 ^b	16,28	90,36	1099	16,30	57,83	1099	16,33	78,02	1100
8	Decanal	1204 ^b	21,13	179,74	1199	21,16	162,3	1200	21,23	52,05	1202
9	Undecanal	1306 ^b	25,86	9,035	1301	25,86	16,12	1301	25,88	4,358	1301
ÁLCOOIS											
10	Etanol	-	1,447	486,8	-	1,461	162,5	-	1,481	489,4	-
11	2-metil-butanol	-	-	-	-	3,265	3,842	-	3,220	2,106	-
12	Hexanol	867 ^b	6,383	3,778	867	6,390	1,188	868	-	-	-
13	Nonanol	899 ^b	7,345	7,387	895	7,345	2,376	895	4,456	1,893	898
14	Furaneol	-	-	-	-	9,360	0,224	945	9,429	0,211	946
15	2-etil-hexanol	1028 ^c	-	-	-	12,77	4,493	1024	12,78	6,513	1024
16	Octanol	1070 ^b	14,73	35,84	1066	14,73	17,35	1066	14,75	18,02	1066
17	Nonanol	1167 ^b	19,52	72,54	1166	19,54	11,39	1166	-	-	-
18	Thimol	1289 ^b	25,22	a	1287	25,20	a	1287	25,27	a	1288
ÁCIDOS											
19	Ácido acético	-	2,289	16,79	-	2,204	8,127	-	2,181	15,62	-
20	Ácido tetradecanóico	1760 ^c	41,64	5,146	1758	41,68	2,796	1760	43,51	1,514	-
21	Ácido pentadecanóico	-	-	-	-	43,21	1,953	-	-	-	-
22	Ácido hexadecanóico	-	44,52	14,07	-	44,55	1,147	-	44,63	3,700	-
CETONAS											
23	3-hidroxi-2-butanona	-	-	-	-	3,180	17,61	-	3,171	24,67	-
24	6-metil-5-hepten-2-ona	982 ^c	10,89	20,77	982	10,89	8,010	982	10,91	4,902	982
25	Mesifurano	1055 ^c	14,32	a	1056	14,27	3,939	1056	14,30	3,067	1056

26	Geranil acetona	1445 ^b	32,29	46,10	1447	32,30	4,209	1447	32,32	11,82	1448
HIDROCARBONETOS											
27	Estireno	888 ^b	-	-	-	7,012	4,131	886	-	-	-
28	Beta-pineno	980 ^b	-	-	-	11,03	2,870	985	11,05	2,575	986
29	cis ocimeno	1040 ^b	-	-	-	13,16	2,263	1032	13,17	a	1032
30	Trans ocimeno	1050 ^b	-	-	-	13,624	5,445	1042	13,64	5,555	1042
31	(3Z,5E)1,3,5-Undecatrieno	1182 ^c	19,60	a	1168	19,59	7,621	1167	19,61	15,01	1168
32	1,3,5,8-Undecatetraeno, (E,E,Z)-	1177 ^c	19,71	20,99	1170	19,71	7,621	1170	19,74	11,16	1170
33	Alpha copaeno	1376 ^b	28,88	59,67	1368	28,88	4,072	1368	28,92	31,35	1369
34	Beta.-elemeno	1391 ^b	-	-	-	29,62	10,20	1385	29,66	7,704	1386
35	α-Himachaleno	1427 ^c	31,43	11,68	1427	31,44	2,568	1427	31,48	7,076	1428
36	β-Maaliemo	-	33,15	12,96	1468	33,16	5,066	1468	33,20	10,18	1469
37	D-Germacreno	1470 ^c	33,26	15,29	1470	33,26	8,178	1470	33,29	11,55	1471
38	α-Selineno	1494 ^b	34,02	a	1488	34,09	20,97	1490	34,12	8,045	1491
39	alpha.-Muuroleno	1499 ^b	34,26	102,8	1494	34,27	3,506	1494	34,30	62,29	1495
40	delta-Cadineno	1523 ^b	35,22	18,19	1519	35,23	7,119	1519	35,25	5,740	1520
ÉSTERES											
41	Acetato de metila	-	1,610	164,7	-	-	-	-	-	-	-
42	Acetato de etila	-	1,978	89,40	-	1,985	125,8	-	1,990	70,64	-
43	Propanoato de metila	-	2,091	108,0	-	-	-	-	-	-	-
44	Formato de etila	-	-	-	-	2,918	13,62	-	2,909	8,950	-
45	Butanoato de metila	-	3,024	430,3	-	3,031	19,53	-	-	-	-
46	2-metil-butanoato de metila	-	3,965	84,17	-	3,979	2,505	-	-	-	-
47	Butanoato de etila	800 ^b	4,495	8,598	813	4,481	21,45	812	4,500	2,318	813
48	Acetato de butila	812 ^b	4,820	7,346	822	3,908	4,115	812	-	-	-
49	Pentanoato de Metila	825 ^b	5,061	47,87	829	-	-	-	-	-	-
50	2-hidróxi-2-metil-butanoato de metila	847 ^c	5,789	17,46	850	-	-	-	-	-	-
51	2-metil-butanoato de etila	849 ^c	-	-	-	5,782	19,19	850	5,808	2,220	851
52	3-metil-butanoato de etila	853 ^c	-	-	-	5,881	3,166	853	5,879	2,374	853
53	Acetato de isoamila	876 ^c	6,645	3,430	875	6,616	26,63	874	6,657	1,486	875

54	5-Hexenoato de metila	-	7,854	7,086	908	-	-	-	-	-	-
55	Hexanoato de metila	933 ^c	8,356	777,2	920	8,321	45,66	920	8,347	4,071	920
56	Malonato de dimetila	-	8,589	73,70	926	8,561	11,70	925	8,595	9,557	926
57	3-hexenoato de etila	-	8,816	47,14	932	8,809	10,55	931	-	-	-
58	(Metiltio)acetato de etila	981 ^c	-	-	-	10,73	6,180	978	-	-	-
59	Hexanoato de etila	996 ^c	11,48	8,886	996	11,50	199,9	997	11,49	106,5	996
60	Cis-3-hexenoato de etila	1002 ^c	-	-	-	11,76	46,00	1003	11,77	49,26	1003
61	Etanoato de hexila	1010 ^c	12,10	6,564	1010	-	-	-	-	-	-
62	Sorbato de metila	1021 ^c	12,17	9,132	1011	12,17	6,545	1011	-	-	-
63	3-(metiltio)-propanoato de metila	1023 ^c	12,68	1547	1022	12,55	32,62	1019	12,57	10,91	1020
64	Methyl 3-oxobutyrate	-	13,48	101,8	1039	13,47	31,14	1039	13,49	28,06	1039
65	3-hidroxihexanoato de metila	1049 ^c	13,89	7,788	1048	13,86	21,52	1047	13,89	37,39	1048
66	Malonato de dietila	1069 ^c	-	-	-	14,87	7,203	1069	14,89	29,50	1069
67	2-metil-3-oxobutirato de metila	-	15,48	203,7	1081	15,47	19,08	1081	15,49	17,73	1082
68	Sorbato de etila	1089 ^c	-	-	-	15,82	31,18	1089	15,85	88,80	1089
69	3-(metiltio)propanoato de etila	1098 ^c	16,13	69,84	1095	16,14	91,94	1096	16,19	186,0	1097
70	cis-4-octenoato de metila (Z)-	-	16,87	45,74	1111	16,88	18,07	1111	16,90	10,23	1111
71	Octanoato de metila	1120 ^b	17,36	1074	1121	17,31	70,87	1120	17,31	30,30	1120
72	3-hidroxihexanoato de etila	1122 ^c	-	-	-	17,45	40,70	1123	17,48	68,40	1124
73	cis-3-octenoato de metila	1121 ^c	17,58	28,45	1126	17,57	3,617	1125	-	-	-
74	Benzoato de etila	1168 ^c	-	-	-	19,42	3,423	1164	19,43	6,098	1164
75	succinato de dietila	1182 ^c	-	-	-	20,10	1,816	1178	20,14	17,24	1179
76	4-cis-octenoato de etila	1187 ^c	-	-	-	20,40	1,965	1184	20,45	123,9	1185
77	Octanoato de etila	1195 ^b	20,79	17,07	1192	20,87	268,3	1194	21,00	942,6	1197
78	3-acetóxi-hexanoato de metila	-	21,42	1510	1206	21,36	12,50	1204	21,39	223,0	1205
79	Nonanoato de metila	1226 ^c	22,07	33,46	1219	-	-	-	-	-	-
80	5-oxohexanoato de etila	-	22,55	104,7	1230	22,54	2,378	1230	22,57	22,55	1230
81	Trans-2-octenoato de etila	-	-	-	-	23,10	2,904	1242	23,13	8,425	1242
82	5-acetoxihexanoato de metila	-	23,52	230,94	1250	23,50	3,185	1250	23,54	86,03	1251
83	3-acetoxihexanoato de etila	1266 ^c	24,52	22,38	1272	24,53	1,810	1272	24,55	24,58	1273
84	Pentanedioato de dietila	1281 ^c	24,83	a	1279	24,78	3,048	1278	24,81	17,40	1278

85	Nonanoato de etila	1294 ^c	-	-	-	25,43	1,271	1291	25,45	20,57	1292
86	Cis-4-decenoato de metila	-	26,00	79,25	1304	-	-	-	-	-	-
87	Decanoato de metila	1324 ^b	26,68	107,69	1319	-	-	-	-	-	-
88	5-acetoxihexanoato de etila	-	-	-	-	26,70	2,663	1319	26,73	53,74	1320
89	Levulinato de etila	-	27,21	21,93	1331	27,21	1,531	1331	27,24	3,204	1330
90	Decadienoato de metila	-	29,24	10,12	1377	29,27	5,046	1377	29,38	388,5	1380
91	Hexanoato de metilhexila	1390 ^c	29,74	48,66	1388	-	-	-	-	-	-
92	Decanoato de etila	1394 ^b	29,87	a	1390	29,87	2,172	1391	29,95	158,3	1392
93	5-acetoxioctanoato de metila	-	30,87	529,2	1414	30,82	1,203	1413	30,85	36,01	1413
94	Trans-cinamato de etila	1460 ^c	32,81	a	1460	32,79	3,902	1459	32,81	18,21	1460
95	5-(acetiloxi)-octanoato de etila	-	33,71	12,64	1481	33,72	8,178	1481	33,75	29,31	1482
96	Dodecanoato de etila	1595 ^b	-	-	-	-	-	-	37,99	13,56	1593
97	Metil tetrahidrofurfuril éter	-	38,06	62,36	1595	38,06	7,119	1595	38,09	28,30	1595
98	Diisobutil ftalato	-	43,37	10,49	-	43,37	1,191	-	43,38	9,047	-

*a – Área do pico inferior ao nível de detecção mínimo

b – Fonte: ADAMS (1995)

c – Fonte: NIST

Tabela B4. Compostos identificados em abacaxi fresco e seco a 0,84m/s, 60°C em atmosfera normal e modificada com seus respectivos índices de retenção teóricos e calculados e áreas relativas por componente (ARC)

Pico	Composto	IR teórico	TR	Fresco ARC.10 ⁴	IR calculado	TR	Normal ARC.10 ⁴	IR calculado	TR	Modificada ARC.10 ⁴	IR calculado
ALDEÍDOS											
1	Acetaldeído	-	-	-	-	1,368	4,853	-	1,405	6,223	-
2	Hexanal	800 ^b	4,409	17,73	810	4,402	4,663	810	4,523	2,277	813
3	Furfural	837 ^c	-	-	-	5,243	17,67	834	5,386	13,30	838
4	Heptanal	899 ^b	7,393	19,63	897	7,393	3,577	897	7,564	4,376	901
5	3-(metilthio)-propanal	905 ^c	-	-	-	7,542	4,821	901	7,712	3,097	905
6	Octanal	1001 ^b	11,52	72,90	997	11,51	12,57	997	11,71	28,86	1001
7	Fenilacetaldéido	1037 ^c	-	-	-	13,29	2,415	1035	13,50	4,678	1040
8	Nonanal	1102 ^b	16,25	210,2	1098	16,22	33,73	1097	16,47	40,25	1102
9	Decanal	1204 ^b	21,11	386,81	1199	21,08	33,79	1198	21,32	58,22	1204
10	Undecanal	1306 ^b	25,83	28,37	1300	25,80	2,889	1299	26,03	4,959	1305
ÁLCOOIS											
11	Etanol	-	1,439	65,15	-	1,439	65,66	-	1,504	269,4	-
12	Nonanol	899 ^b	7,301	9,710	894	7,294	2,583	894	7,458	1,893	898
13	Furaneol	-	-	-	-	9,246	8,049	942	9,388	11,85	945
14	Octanol	1070 ^b	14,69	39,97	1065	14,67	8,592	1064	14,89	7,437	1069
15	Nonanol	1171 ^b	19,48	78,50	1165	19,47	7,675	1165	19,70	9,148	1170
16	Thimol	1289 ^b	25,16	14,31	1286	25,13	1,405	1285	25,37	a	1290
17	Farnesol	-	4,993	16,17	-	42,93	3,162	-	43,00	8,299	-
ÁCIDOS											
18	Ácido acético	-	2,528	8,245	-	2,210	3,253	-	-	-	-
19	Ácido tetradecanóico	1760 ^c	41,66	40,92	1759	41,65	6,880	1759	41,46	1,877	1748
20	Ácido pentadecanóico	-	43,19	18,57	-	43,19	3,916	-	43,02	4,166	-
21	Ácido hexadecanóico	-	44,53	84,69	-	44,54	26,00	-	44,62	21,04	-
CETONAS											
22	3-hidroxi-2-Butanona	-	-	-	-	3,179	24,23	-	3,088	45,23	-
23	6-metil-5-hepten-2-ona	982 ^c	10,86	26,35	981	10,86	2,004	981	-	-	-
24	Mesifurano	1055 ^c	14,41	a	1058	14,22	2,968	1055	14,42	5,485	1059

25	Geranil acetona	1445 ^b	32,27	61,60	1447	32,25	3,665	1446	32,47	7,782	1452
HIDROCARBONETOS											
26	Tolueno	-	3,716	7,140	-	3,723	1,018	-	3,823	1,895	-
27	α terpineno	1018 ^b	12,05	8,039	1009	-	-	-	-	-	-
28	gama-terpineno	1062 ^b	14,01	15,29	1050	-	-	-	-	-	-
29	1,3,5,8-Undecatetraeno, (E,E,Z)-	1177 ^c	19,65	74,68	1169	19,63	3,547	1168	19,88	3,509	1173
30	α -copaeno	1376 ^b	28,85	39,98	1368	28,83	6,658	1367	29,07	19,27	1373
31	α -Himachaleno	1427 ^c	-	-	-	-	-	-	31,62	3,353	1431
32	D-Germacreno	1470 ^c	33,22	13,46	1469	33,21	2,771	1469	33,44	7,973	1475
33	α -Selineno	1494 ^b	-	-	-	-	-	-	34,22	1,954	1493
34	α -muuroleno	1499 ^b	34,24	61,44	1493	34,22	14,75	1493	34,46	23,75	1498
35	Alfa-Cadineno	1523 ^b	35,19	10,47	1518	35,18	2,204	1518	35,41	4,549	1524
ÉSTERES											
36	Acetato de metila	-	1,609	163,1	-	-	-	-	-	-	-
37	Acetato de etila	-	1,976	59,06	-	1,991	27,11	-	2,034	78,01	-
38	Propanoato de metila	-	2,082	77,38	-	-	-	-	-	-	-
39	Butanoato de Metila	-	3,009	526,9	-	-	-	-	-	-	-
40	Formato de etila	-	3,214	42,17	-	2,924	11,43	-	2,826	7,156	-
41	2-metil butanoato de metila	-	3,942	101,3	-	3,949	1,567	-	-	-	-
42	Butanoato de Etila	800 ^b	4,466	10,20	812	4,466	0,765	812	4,573	4,907	815
43	Pentanoato de Metila	825 ^b	5,024	54,24	828	-	-	-	-	-	-
44	2-hidroxi-2-metil-butanoato de metila	849 ^c	5,752	26,33	849	5,738	8,345	849	5,888	5,706	853
45	Acetato de isoamila	876 ^c	-	-	-	6,601	0,799	874	6,751	1,523	878
46	5-hexenoato de metila	-	7,817	5,594	907	-	-	-	-	-	-
47	Hexanoato de metila	933 ^c	8,319	897,1	920	8,277	12,07	919	8,455	7,040	923
48	Malonato de dimetila	-	8,595	77,94	926	8,510	20,00	924	8,674	22,79	928
49	3-hexenoato de metila	-	8,772	33,66	931	-	-	-	-	-	-
50	Hexanoato de etila	996 ^c	11,43	16,83	995	11,41	8,768	994	11,62	111,7	1000
51	Cis-3-hexenoato de etila	1002 ^c	-	-	-	-	-	-	12,07	13,75	1009
52	3-(metilthio)-propanoato de metila	1023 ^c	12,66	1932	1022	12,49	31,01	1018	12,700	45,13	1022

53	3-oxobutirato de metila	-	13,44	97,76	1038	13,41	35,51	-	13,62	53,07	1042
54	3-hidroxihexanoato de metila	1048 ^c	13,88	47,52	1047	13,81	30,05	1046	14,04	87,03	1051
55	Malonato de dietila	1069 ^c	-	-	-	-	-	-	15,02	17,67	1071
56	2-metil-3-oxobutirato de metila	-	15,43	176,0	1081	15,40	16,01	1080	15,62	30,45	1085
57	3-Metilthiopropanoato de etila	1098 ^c	16,10	70,11	1095	16,08	12,02	1094	16,33	189,2	1114
58	Cis-4-octenoato de metila	-	16,83	50,04	1110	-	-	-	-	-	-
59	Octanoato de metila	1120 ^b	17,31	827,8	1120	17,24	6,349	1118	17,46	12,39	1123
60	3-hidroxihexanoato de etila	1122 ^c	-	-	-	17,37	8,314	1121	17,60	61,89	1126
61	3-oxohexanoato de etila	-	-	-	-	-	-	-	19,07	7,263	1157
62	Cis-4-octenoato de etila	1187 ^c	-	-	-	-	-	-	20,57	37,68	1188
63	Octanoato de etila	1195 ^b	20,76	33,29	1192	20,74	4,741	1191	20,99	135,0	1197
64	Cis-3-octenoato de etila	1196 ^c	-	-	-	-	-	-	21,15	7,269	1200
65	3-acetoxihexanoato de metila	-	21,37	1308	1205	21,28	103,1	1203	21,52	201,3	1208
66	Nonanoato de metila	1226 ^c	22,03	18,68	1219	-	-	-	17,46	12,39	1123
67	5-oxohexanoato de etila	-	22,52	122,0	1229	22,49	15,94	1228	22,72	28,11	1233
68	5-acetoxihexanoato de metila	-	23,48	209,0	1250	23,47	50,15	1249	23,70	99,33	1254
69	3-acetox-hexanoato de etila	1266 ^c	24,48	33,40	1271	24,47	5,255	1271	24,70	17,84	1276
70	Nonanoato de etila	1294 ^c	-	-	-	-	-	-	25,60	3,106	1295
71	Cis-4-decenoato de metila	-	25,96	72,05	1303	25,94	9,533	1302	26,18	22,00	1308
72	Decadienoato de metila	-	26,05	249,5	1305	-	-	-	29,44	35,810	1381
73	Decanoato de metila	1324 ^b	26,65	58,09	1318	26,65	3,784	1318	26,88	23,05	1323
74	Levulinato de etila	-	27,19	20,16	1330	27,17	2,892	1330	27,39	4,740	1335
75	Trans-4-decenoato de etila	1378 ^c	-	-	-	-	-	-	29,34	4,721	1379
76	5-acetoxioctanoato de metila	-	30,83	336,7	1413	30,78	20,93	1412	31,00	41,20	1417
77	Decanoato de etila	1394 ^b	-	-	-	-	-	-	30,05	17,30	1395
78	Trans-cinamato de etila	1460 ^c	-	-	-	-	-	-	32,96	12,45	1463
79	Dodecanoato de etila	1595 ^b	-	-	-	-	-	-	38,10	3,243	1596
80	Metil tetrahidrofurfuril éter	-	38,05	37,17	1594	38,05	7,22	1594	38,22	4,696	1599
81	Diisobutil ftalato	-	43,37	10,39	-	43,36	12,26	-	43,46	18,51	-

*a – Área do pico inferior ao nível de detecção mínimo

b – Fonte: ADAMS (1995)

c – Fonte: NIST

Tabela B5. Equações utilizadas para o ajuste dos dados experimentais de cinética de secagem de abacaxi, com os seus respectivos coeficientes de ajuste e tempo do período a taxa constante

Condições	$X = a + bt$			$X = C \exp(-kt)$			Tempo do período a taxa constante (min)
	a	b	R ²	C	k	R ²	
40°C; 0,42 m/s; Normal	5,2024	0,0071	0,9907	4,8691	0,0016	0,9987	31,650
40°C; 0,42 m/s; Modificada	5,1931	0,0085	0,9994	4,8507	0,0015	0,9997	42,500
60°C; 0,42 m/s; Normal	5,4785	0,0119	0,9936	5,2039	0,0024	0,9992	54,317
60°C; 0,42 m/s; Modificada	5,5011	0,0122	0,9866	5,6602	0,0025	0,9971	55,450
40°C; 0,84 m/s; Normal	5,4618	0,0087	0,9865	5,2269	0,0020	0,9980	36,667
40°C; 0,84 m/s; Modificada	5,4663	0,0090	0,9883	5,1846	0,0020	0,9980	42,000
60°C; 0,84 m/s; Normal	5,2015	0,0129	0,9943	4,9391	0,0028	0,9998	54,700
60°C; 0,84 m/s; Modificada	5,5513	0,0135	0,9994	5,6744	0,0025	0,9970	66,083

ANEXO A

Tabela A_x1. Classificação da retenção de umidade em sólidos

Item	Umidade quimicamente retida		Umidade fisicamente retida				Umidade mecanicamente retida			
Energia de ligação, kJ/kmol	Iônica	Molecular	Adsorvida		Osmótica	Estrutural	Micro-capilaridade de	Macro-capilaridade de	Não ligada	
		5000	3000				≥ 100	≤ 100	0	
Condições sob as quais ligações são formadas	Hidratação	Cristalização	Ligação de hidrogênio/solvatação	Adsorção fisicoquímica		Embebição osmótica	Dissolução em géis	Condensação capilar	Condensação na superfície	
Razão para constituição de ligação	Campo eletrostático		Campo de força molecular			Pressão osmótica	Inclusão de umidade na gelificação	Menisco capilar	Adesão na superfície	
	Entre íons	Entre moléculas	Todas as moléculas	Superfície externa/interna	Superfície interna					
Condição para distúrbio da ligação	Reação química	Tostagem	Evaporação	Dessorção	Deadsorção	Solução mais concentrada	Evaporação ou desidratação mecânica	Evaporação do interior dos capilares ao ar menos úmido	Evaporação na superfície ao ar menos úmido	
Mudanças na matriz sólida e umidade associada	Novo composto é formado	Novos cristais são formados	Umidade entra como solvato	Umidade retida em poros inter-micelares	Umidade retida em camadas moleculares	Grandes mudanças na aparência física e propriedades, por exemplo, força coesiva		Poucas mudanças em propriedades de umidade e praticamente nenhuma mudança na matriz sólida		
Exemplos	Cal hidratado	Cristais inorgânicos	Soluções iônicas/moleculares	Materiais hidrofílicos	Materiais hidrofóbicos	Células de plantas com soluções aquosas	Géis com 1% de sólido	Corpos porosos capilares		Materiais não porosos hidrofílicos
								$r \leq 10^{-7} \text{m}$	$r \geq 10^7 \text{m}$	

Fonte: KEEY (1972).